

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Délivré par *l'INSA de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Génie civil*

Présentée et soutenue par *Jérôme AUGER*
Le 7 décembre 2009

**Mise au point et développement d'un
procédé d'aide à la déconstruction des
ouvrages en béton armé**

JURY

Ginette ARLIGUIE
Xavier BOURBON
François CUSSIGH
Louis DEMILECAMPS
Raoul JAUBERTHIE
Sylvie LORENTE
Ahmed LOUKILI
Marie-Pierre YSSORCHE-CUBAYNES

Présidente du jury
Examineur
Membre invité
Membre invité
Rapporteur
Examinatrice
Rapporteur
Examinatrice

Ecole doctorale : Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés
Unité de recherche : Laboratoire Matériaux et Durabilité des
Constructions
Directrices de thèse : Sylvie LORENTE
Marie-Pierre YSSORCHE-CUBAYNES

Auteur : Jérôme AUGER

Titre : Mise au point et développement d'un procédé d'aide à la déconstruction des ouvrages en béton armé

Directeur de thèse : Sylvie LORENTE

Lieu et date de soutenance : Toulouse le 7 décembre 2009

Résumé : L'objectif des travaux réalisés est de proposer une alternative aux méthodes de déconstruction traditionnelles des ouvrages massifs en béton armé. Le moyen envisagé est d'affecter les structures par deux pathologies connues du béton armé que sont l'attaque sulfatique et la corrosion par les chlorures. Les phénomènes de transport et de réaction sont accélérés par l'application d'un champ électrique externe. Tout d'abord, une étude bibliographique sur les deux espèces agressives nous a permis de développer des essais accélérés. L'approche comportementale des espèces ioniques durant la phase de migration a été réalisée par une modélisation. Un scénario a ensuite été envisagé à partir des résultats obtenus sur les différentes campagnes d'essais accélérés et testé sur des corps d'épreuve de dimensions variées.

Mots clefs : attaque sulfatique, corrosion par les chlorures, migration, modélisation, matériaux cimentaires.

Abstract: The objective of the work is to propose an alternative to the traditional techniques of deconstruction of massive structures made of reinforced concrete. The purpose is to attack the structures by two pathologies known to be extremely noxious to reinforced concrete: sulfate attack and chloride corrosion. Transport and reaction phenomena (with the cement matrix and the reinforcement bars) are accelerated by the application of an external electric field. First a review of the literature on the aggressive species (sulfate and chloride) allowed to develop accelerated tests. The transfer of ionic species during the phase of migration was studied by numerical modelling. A scenario of attack, tried on different body sizes, was then proposed from the results of different experimental campaigns on accelerated tests.

Keywords: sulfatic attack, chloride corrosion, migration, modeling, cementitious materials.

Avant de le commencer, je pressentais que l'exercice des remerciements n'était pas des plus faciles, mais j'avoue que là, je sèche devant mon ordinateur ! En plus, l'angoisse d'oublier de remercier LA personne qui m'est chère et sans laquelle je n'aurais pu réaliser ce travail de thèse est omniprésente. En outre, chaque personne qui est citée mérite la plus belle des phrases ... Je vais, quoi qu'il en soit, essayer de faire de mon mieux et écrire ces quelques lignes avec tout mon cœur.

Ma première pensée est adressée à Monsieur François Cussigh, ingénieur-béton, ainsi qu'à Monsieur Louis Demilecamps, responsable du service R&D de Vinci Construction France. En plus de m'avoir fait confiance pour mener à bien ce travail de recherche, ils m'ont accueilli chaleureusement au sein de leur entreprise.

Je souhaiterais ensuite remercier mes directrices de thèse, Mme Sylvie Lorente et Mme Marie-Pierre Yssorche-Cubaynes pour m'avoir encadré durant ce travail. De ces trois années de thèse, je ne retiendrais que les bons moments passés en leur compagnie.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Gilles Escadeillas pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse.

Mme Ginette Arliguie, qui m'avait déjà ouvert les portes du Master 2 recherche, m'a fait l'honneur de présider ma soutenance de thèse, je tiens à la remercier chaleureusement.

Une soutenance de thèse n'est pas possible sans rapporteur ... c'est donc naturellement que je remercie amicalement Monsieur Ahmed Loukili, notamment pour la franchise dont il a su faire part à mon égard et Monsieur Raoul Jauberthie pour ses remarques avisées durant la soutenance. J'ai aussi été honoré par la présence de Monsieur Xavier Bourbon ce jour si spécial pour moi.

Les essais n'auraient pu être menés à bien sans l'aide précieuse des techniciens et ingénieurs du LMDC. Je tiens à remercier plus particulièrement Guillaume, Simone, Maud, Marc, Bernard, René, Laurent, Jeannot, Laurent du transfert et David.

En arrivant d'abord au 2^{ième} étage, j'ai eu la chance de partager mon bureau avec le petit Sun. Puis, avec l'ancienneté, j'ai accédé au bureau du 3^{ième} : j'y ai rencontré des personnes attachantes, telles que Rachida, Pivert et Oly, d'autres fatigantes telles que Nordin ou bien encore des personnes normalllles Vous !

La nouvelle vague de doctorants n'est pas en reste avec Paco, Pauline, Raquel, Cristelle et Xiao-Xiao pour ne citer qu'eux.

En arrivant, je ne pensais pas qu'il était possible de se faire des amis au travail, et pourtant ! Je parle évidemment de Sam et Gui, avec qui j'ai passé des moments mémorables et je pense que ce n'est pas fini...

Je vais finir par le meilleur en remerciant ma famille et ma belle-famille qui m'a soutenue et partagée ce 7 décembre avec moi, ma dernière pensée va évidemment à ma femme qui m'a supportée, sans son aide je n'aurais pu finir ce travail...

TABLE DES MATIERES

LISTE DES TABLEAUX	13
LISTE DES FIGURES	15
NOMENCLATURE.....	19
INTRODUCTION.....	14
A. Le contexte de l'étude	25
1. Méthodes de déconstruction actuelles	25
2. Cas des enceintes de centrales nucléaires.....	26
B. La problématique	27
1. Définition du problème.....	27
2. Choix des agents agressifs	27
a. Endommagement du béton	27
b. Destruction des armatures.....	29
3. Accélération des mécanismes de dégradation	30
C. Objectifs de l'étude	32
Chapitre I Contexte expérimental	37
A. Le matériau.....	37
1. Le choix de la formulation de référence	37
2. La formulation A0	38
a. Ciment.....	38
b. Granulats.....	39
c. Plastifiant	39
d. Filler	39
e. Eau de gâchage.....	40
3. La formulation A1	40
4. La formulation A2.....	41
5. Fabrication des bétons	42
a. Le coulage	42
b. La conservation	43
6. Les caractéristiques du matériau	43
a. L'affaissement à l'état frais	43
b. La résistance en compression à 28 jours (f_{cm28}).....	43
B. Les corps d'épreuves	44
1. Eprouvette (11 x 22 cm).....	44
2. Eprouvette (11 x 22 cm) armée.....	44
3. Eprouvette (11 x 11 cm) armée.....	45
4. Maquette armée (50 x 25 x 10 cm)	46
5. Maquette armée (70 x 70 x 40 cm)	47
6. Synthèse.....	48
C. Les techniques expérimentales.....	49
1. La caractérisation des propriétés physiques et mécaniques	49
a. La mesure de la porosité ouverte et de la masse volumique	49
b. La mesure de la résistance en compression.....	50
2. L'observation de la microstructure	50

a.	Les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)	51
b.	L'analyse au Diffractomètre à Rayons X (DRX)	51
3.	Le dosage des sulfates par chromatographie ionique (CI).....	52
4.	Les isothermes d'interaction aux ions sulfate.....	53
Chapitre II	Attaque sulfatique accélérée	57
A.	L'attaque sulfatique externe	57
1.	Les principaux hydrates du béton	58
a.	La portlandite	59
b.	Les C-S-H.....	59
c.	L'ettringite primaire (AFt)	59
d.	Le monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA)	60
2.	Attaque sulfatique interne et attaque sulfatique externe.....	60
a.	L'attaque sulfatique interne.....	60
b.	L'attaque sulfatique externe	61
3.	Les mécanismes de l'attaque sulfatique externe	62
a.	Action de SO_4^{2-} combiné avec Na^+ (ainsi que K^+ et Ca^{2+})	62
i.	Action sur la portlandite (CH)	62
ii.	Action sur les aluminates de calcium C_3A et C_4AH_{13}	63
iii.	Action sur les monosulfoaluminates de calcium hydratés (MSA)	63
iv.	Action sur les silicates de calcium hydraté C-S-H	63
b.	Action de SO_4^{2-} combiné avec Mg^{2+}	63
i.	Action sur la portlandite (CH)	64
ii.	Action sur les aluminates de calcium C_3A et C_4AH_{13}	64
iii.	Action sur les monosulfoaluminates de calcium hydratés (MSA)	65
iv.	Action sur les silicates de calcium hydraté C-S-H	65
4.	Les produits formés lors de l'attaque sulfatique.....	66
a.	Le gypse.....	66
b.	L'ettringite.....	67
i.	L'ettringite de formation primaire :	69
ii.	L'ettringite de formation secondaire	70
iii.	L'ettringite de formation différée (DEF) consécutive à une élévation de la température	71
c.	La thaumasite	71
d.	La phase U	73
e.	La brucite.....	74
f.	Les M-S-H	75
5.	... Et leurs conséquences sur la durabilité du matériau.....	76
a.	Le gypse.....	76
i.	Les auteurs réfutant le caractère expansif du gypse	76
ii.	Les auteurs affirmant le caractère expansif du gypse	76
iii.	Les auteurs modérant l'action du gypse	78
b.	L'ettringite secondaire	78
i.	Gonflement induit par la croissance de l'ettringite par voie topochimique	78
ii.	Gonflement induit par les pressions de cristallisation de l'ettringite.....	79
iii.	Gonflement lié au caractère colloïdal de l'ettringite.....	80
c.	La thaumasite	80
d.	La phase U	80
i.	La formation secondaire de la phase U.....	81

ii.	La transformation de la phase U en ettringite secondaire	81
e.	La brucite.....	81
f.	Les M-S-H	82
6.	Influence des paramètres intrinsèques du matériau	83
a.	La composition du ciment.....	84
i.	La teneur en C_3A	84
ii.	La teneur en C_3S du ciment	85
b.	Les additions minérales	86
i.	La fumée de silice	86
ii.	Les cendres volantes.....	88
iii.	Les laitiers.....	88
iv.	Les fillers calcaires	89
c.	Le rapport E/L	89
7.	L'influence des paramètres contrôlables.....	90
a.	Le cation associé à l'ion sulfate	91
i.	Cas de l'attaque sulfatique avec NH_4^+ et H^+	91
ii.	Cas de l'attaque sulfatique avec Mg^{2+} et Na^+	92
b.	La concentration en SO_4^{2-}	93
i.	Les produits formés	94
ii.	Les cinétiques de réaction.....	95
c.	La température	95
B.	Le dispositif expérimental	97
1.	Principe de la migration.....	97
2.	L'essai d'attaque sulfatique accélérée.....	98
3.	La préparation de l'essai	100
a.	Préparation de l'échantillon.....	100
b.	Montage du dispositif.....	100
c.	Mise en route de l'essai	100
4.	L'instrumentation	101
C.	Les conditions d'essai	102
1.	Les paramètres expérimentaux.....	102
a.	La nature des solutions électrolytiques	103
b.	La concentration des solutions électrolytiques.....	104
c.	La valeur et la durée du champ électrique	104
2.	L'optimisation par un plan d'expérience	105
a.	La problématique	106
b.	Le critère d'efficacité	106
c.	Le domaine d'étude	107
d.	Les effets des facteurs	108
e.	Les interactions entre les facteurs.....	109
D.	Le programme expérimental	109
E.	Le déroulement des essais.....	111
1.	Evolution de la température des solutions électrolytiques.....	111
2.	L'évolution de la DDP aux bornes de l'échantillon.....	112
3.	L'évolution de l'intensité au cours de l'essai	113
F.	La dégradation résultante de l'essai accéléré	115
1.	Démarche.....	115
2.	Les essais en compression	116
a.	Les essais de faisabilité	116
i.	Comportement général.....	117

ii.	Influence de la durée d'application du champ électrique	117
b.	Les essais pour une durée d'application du champ électrique importante.....	118
i.	Comportement général.....	119
ii.	Influence de la durée d'application du champ électrique	119
c.	Les essais sur les formulations A1 et A2	119
i.	Comportement général.....	120
ii.	Influence de la formulation.....	120
d.	Les essais d'immersion.....	121
i.	Comportement général.....	121
ii.	Efficacité de la migration.....	122
G.	... due à la réaction sulfatique.....	123
1.	Démarche.....	123
a.	Le dosage en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$	123
b.	Les isothermes d'interaction aux ions sulfate.....	124
c.	Les observations de la microstructure.....	124
2.	Profils en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ sur la longueur de l'éprouvette.....	124
a.	Comportement général.....	125
b.	Commentaires	126
c.	Discussion sur les sulfates totaux	126
d.	Conclusions partielles	128
3.	Profil en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour différents temps d'application du champ électrique.....	129
a.	Comportement général.....	129
b.	Influence de la durée d'application	130
4.	Détermination de la masse en sulfates apportés par l'essai de migration.....	131
a.	Méthode de calcul	131
b.	Commentaires et conclusions partielles.....	133
5.	Profil en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour 2 solutions cathodiques	133
a.	Commentaires	134
b.	Influence du cation de la solution cathodique	134
6.	Profil en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour les 3 formulations de béton	134
a.	Commentaires	135
b.	Influence de la formulation.....	135
7.	Profil en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ sur les essais d'immersion.....	135
a.	Commentaires	136
b.	Influence du cation de la solution	136
8.	Autres essais.....	137
a.	Isothermes d'interactions aux ions sulfate	137
b.	Observations MEB couplée EDS	138
H.	Conclusions.....	140
1.	Effet de la durée d'application du champ électrique	140
a.	Sur la fixation des sulfates	140
b.	Perspectives	140
2.	Effet du cation de la solution cathodique.....	140
a.	Cas avec Na_2SO_4	140
b.	Cas avec MgSO_4	141
c.	Perspectives	141
3.	Accélération de l'attaque pour les autres formulations.....	141
a.	Réalisation de l'attaque sulfatique	141
b.	Perspectives	141

Chapitre III Attaque par corrosion accélérée	145
A. La corrosion du béton armé.....	145
1. La dépassement de l'acier	145
2. La corrosion par carbonatation.....	147
3. La corrosion par les chlorures.....	148
4. Les désordres résultant de l'attaque.....	150
B. L'essai de corrosion accélérée	152
1. Les différentes méthodes d'accélération de la corrosion.....	152
a. Accélération par cycles immersion-séchage.....	153
b. Accélération par mise en contact d'un brouillard salin.....	153
c. Accélération par carbonatation du béton.....	153
d. Accélération par application d'un champ électrique.....	153
2. L'essai de corrosion accélérée par polarisation de l'armature	153
a. La tension (ou le courant) imposée	154
b. La présence de chlorure.....	155
c. La nature et la géométrie de la cathode.....	156
3. Le comportement électrique au cours de l'essai	157
4. L'essai de corrosion accélérée retenu	159
a. Le dispositif	159
b. L'éprouvette armée (11 x 22 cm)	159
c. La solution électrolytique.....	160
C. Les résultats.....	160
1. Le 1 ^{er} essai.....	160
a. Comportement électrique	160
b. Les observations visuelles en cours d'essai.....	162
c. Les observations visuelles en fin d'essai.....	162
2. Le 2 ^{ème} essai	163
D. La corrosion accélérée au Cl^- et SO_4^{2-}	164
1. L'interaction des SO_4^{2-} avec Cl^-	164
a. Cas du béton.....	165
b. Cas du béton armé.....	167
2. 1 ^{er} essai $Cl^- + SO_4^{2-}$	169
a. Comportement électrique	169
b. Observations visuelles en cours d'essai	170
3. Les essais complémentaires.....	171
a. Les éprouvettes	171
b. Les observations visuelles en fin d'essai.....	172
c. Les observations visuelles de l'acier en fin d'essai.....	173
d. Les observations au MEB	173
E. Conclusions et perspectives.....	174
Chapitre IV Modélisation des phénomènes migratoires.....	177
A. Le code de calcul.....	177
1. Le modèle « Nernst-Planck »	177
a. L'équation de continuité.....	177
b. Hypothèses.....	178
i. Transferts bidimensionnels.....	178
ii. La prise en compte de l'électroneutralité.....	178
iii. La prise en compte de la composition ionique de la solution interstitielle	179
iv. Les interactions des sulfates et des chlorures avec la matrice cimentaire.....	179

2.	Le modèle PDE toolbox (conductive media DC).....	179
a.	L'équation de conservation du courant.....	180
b.	Hypothèse.....	181
B.	La simulation sous Consol.....	181
1.	Les différentes étapes de modélisation.....	181
a.	La démarche globale.....	181
b.	Les données d'entrées.....	182
c.	Adimensionnalisation des variables.....	182
d.	Les conditions aux limites.....	183
e.	Le maillage.....	183
f.	Le post-traitement (données de sortie).....	183
2.	L'apport à l'étude.....	184
C.	L'étude de la répartition du potentiel électrique.....	184
1.	La problématique.....	184
2.	Les cas étudiés.....	185
3.	La programmation.....	188
a.	Les paramètres d'entrées.....	188
b.	Les conditions aux limites.....	189
4.	Les résultats.....	189
a.	Les cas 0.....	189
i.	Cas 0 a.....	189
ii.	Cas 0 b.....	190
b.	Le cas 1.....	191
c.	Le cas 2.....	192
d.	Le cas 3.....	193
e.	Le cas 4.....	194
5.	Conclusions.....	194
D.	Etude du comportement ionique durant le scénario d'attaque retenu.....	195
1.	La problématique.....	195
2.	Les cas étudiés.....	195
3.	Le couplage des modèles.....	196
4.	La programmation.....	196
a.	Les paramètres d'entrées.....	196
b.	Les conditions aux limites.....	197
5.	Les résultats.....	197
a.	La première phase d'attaque (corrosion accélérée).....	197
i.	En début d'essai.....	197
ii.	En cours d'essai.....	198
iii.	En fin d'essai.....	199
iv.	Conclusions partielles.....	199
b.	La seconde phase d'attaque (attaque sulfatique).....	200
i.	En début d'essai.....	200
ii.	En fin d'essai.....	201
6.	Conclusions.....	202
7.	Perspectives.....	202
E.	Optimisation du flux ionique.....	202
1.	La problématique.....	203
2.	La position optimale des électrodes.....	203
a.	L'élément.....	203
b.	Le premier niveau d'électrodes.....	203

c.	Le second niveau d'électrodes	205
3.	La simulation	206
a.	L'élément	206
b.	Les conditions initiales	206
c.	Les conditions aux limites	207
4.	Les résultats	207
5.	Les lignes ioniques	211
6.	Conclusions	212
Chapitre V Vers un scénario d'application industrielle		217
A.	Définition des scénarii	217
1.	Rappel des objectifs	217
2.	Les scénarii envisagés	217
B.	L'essai en laboratoire	219
1.	La démarche	219
2.	L'essai	220
3.	Les résultats	220
a.	Comportement électrique	221
b.	Arrêt de l'essai	221
c.	Observations visuelles	222
d.	Détermination de la profondeur de pénétration des chlorures	222
4.	Les orientations	223
C.	Du laboratoire au chantier	224
1.	L'essai	224
a.	La maquette (50 x 25 x 10 cm)	224
b.	Le dispositif	224
2.	La première campagne	225
a.	Les conditions d'essai	225
b.	Le comportement électrique	225
c.	La fissuration	226
d.	Les résistances en compression	226
e.	L'observation des armatures	227
f.	Remarques et commentaires	229
3.	La seconde campagne	229
a.	Les conditions d'essais	229
b.	Le comportement électrique	230
c.	La fissuration	231
d.	Les essais en cours	232
D.	La validation du scénario sur corps d'épreuve	232
1.	Le contexte	232
2.	L'essai	232
a.	La maquette	232
i.	Le dispositif	233
ii.	Les conditions d'essai	233
b.	La première phase	233
i.	Le comportement électrique	234
ii.	La fissuration	234
3.	Perspectives	235
E.	L'application industrielle	236
1.	Présentation du projet industriel retenu	236

a. Le scénario	236
b. La polarisation en anode.....	237
c. La densité de courant imposée	238
2. Les restrictions	239
3. Conclusions	239
F. Conclusions.....	239
Chapitre VI CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	243
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	251
ANNEXES.....	263

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 0-1 : tableau récapitulatif des principales attaques chimiques affectant le béton armé</i>	30
<i>Tableau I-1: Composition du ciment</i>	38
<i>Tableau I-2 : Caractéristiques chimiques du ciment</i>	39
<i>Tableau I-3 : Formulation de référence (A0)</i>	40
<i>Tableau I-4 : Formulation A1</i>	41
<i>Tableau I-5 : Formulation A2</i>	42
<i>Tableau I-6 : f_{cm28}</i>	44
<i>Tableau I-7 : Récapitulatif des corps d'épreuve confectionnés</i>	49
<i>Tableau II-1 : Composition des eaux de l'Atlantique, de la méditerranée et d'une eau standard</i>	61
<i>Tableau II-2 : Principaux produits formés à l'issue d'une attaque sulfatique au Na_2SO_4 en fonction de la concentration en SO_4^{2-}</i>	94
<i>Tableau II-4 : Données utilisées pour l'estimation du temps de pénétration totale des espèces ioniques</i>	105
<i>Tableau II-5 : Domaine d'étude</i>	107
<i>Tableau II-6 : Synthèse des campagnes d'essai en migration</i>	110
<i>Tableau II-7 : Synthèse des campagnes d'essai en diffusion</i>	111
<i>Tableau III-1 : Tableau synthétique des densités de courant</i>	155
<i>Tableau IV-1 : Conductivité électrique du béton et de l'acier</i>	188
<i>Tableau IV-2 : Conditions expérimentales</i>	188
<i>Tableau IV-3 : Conditions initiales</i>	206
<i>Tableau IV-4 : Conditions aux limites</i>	207
<i>Tableau V-1 : Les différents scénarii possibles (Efficacité de – (médiocre) à +++ (bonne))</i>	218
<i>Tableau V-2 : Diminution de l'intensité pour les différents essais</i>	236

LISTE DES FIGURES

Figure 0-1 : Découpe de l'enceinte extérieure en béton d'un réacteur (Lallement, 2004)	26
Figure 0-2 : Processus de détérioration du béton par les attaques chimiques (Soukatchoff, 1985)..	28
Figure 0-3 : La double couche électrique (d'après Hunter, 1981).....	31
Figure I-1: Eprouvette (11 x 22 cm) armée.....	45
Figure I-2 : Schéma de l'éprouvette (11 x11 cm) armée.....	46
Figure I-3 : Dispositif avant le coulage.....	46
Figure I-4 : Les maquettes (50 x 25 x 10 cm)	47
Figure I-5 : Caractéristiques des maquettes (70 x 70 x 40 cm)	47
Figure I-6 : Ferrailage maquette (70 x 70 x 40 cm)	48
Figure II-1 : L'attaque sulfatique externe (Skalny et al, 2002).....	58
Figure II-2 : Réactions intervenant entre les composés du ciment Portland et la solution de sulfate de magnésium (Skalny et al., 2002).....	64
Figure II-4 : Structure de l'ettringite (Moore and Taylor, 1968)	68
Figure II-5 : Image (MEB) de cristaux d'ettringite (Wolfsried, 2007)	68
Figure II-7 : Cinétique et séquence des réactions de l'aluminate tricalcique avec le gypse, en présence de chaux (Vernet et al., 1992)	69
Figure II-8 : Représentation ternaire de la formation d'ettringite secondaire dans le cas d'attaque sulfatique externe (Collepardi, 2003).....	70
Figure II-9 : Représentation ternaire de la formation d'ettringite secondaire dans le cas d'attaque sulfatique interne (Collepardi, 2003)	71
Figure II-10 : Image (MEB) et spectre EDS de thaumasite (Irassar et al., 2005).....	73
Figure II-12 : Image (MEB) d'une pâte de ciment Portland en présence de sulfate de magnésium (Bonen and Cohen, 1992)	74
Figure II-13 : Image (MEB) et spectre EDS de M-S-H (Brown, 2000).....	75
Figure II-14 : Expansion du C3S avec ou sans fumée de silice dans une solution de Na_2SO_4 (Tian et cohen, 2000)	77
Figure II-15 : Schéma de croissance de l'ettringite par voie topochimique (Planel, 2002).....	78
Figure II-16 : Schéma de croissance de l'ettringite par solubilisation – précipitation – cristallisation dans un espace confiné (Planel, 2002).....	79
Figure II-17 : Evolution de la résistance relative en compression pour l'attaque au sulfate de magnésium sur des mortiers immergés (Turker et al., 1997).....	82
Figure II-18 : Réduction de la résistance en compression pour des mortiers de ciment (type I) et E/C = 0,5 (Al-Amoudi et al., 1995).....	83
Figure II-20 : Expansions de mortiers de type V à différents teneurs en C_3S immergés dans Na_2SO_4 (Gonzalez and Irassay, 1997).....	85
Figure II-21 : Expansions et variations de résistance mécanique d'éprouvettes de pâte de ciment après 140 jours d'exposition au Na_2SO_4 ou au MgSO_4 (Cohen and Bentur, 1988).....	87
Figure II-22 : Expansions d'un mortier de type 1 sans (a) et avec cendres volantes (b) immergé dans une solution de Na_2SO_4 ou MgSO_4 (Al-Amoudi et al., 1995).....	88
Figure II-23 : Expansions d'éprouvettes prismatiques de mortiers après 9 mois dans Na_2SO_4 (a) et dans MgSO_4 (b) (Nehdi and Hayek, 2005).....	89
Figure II-24 : Expansions après 9 mois d'immersion dans (a) une solution de Na_2SO_4 et (b) dans une solution de MgSO_4 . (Nehdi and Hayek 2005)	90
Figure II-25 : Variation de la dureté mesurée avec l'essai de Vickers (Rendell and Jauberthie, 1999) .	92
Figure II-26 : Variation en fonction du temps de la résistance en compression de bétons immergés dans des solutions de Na_2SO_4 et MgSO_4 (Park et al., 1999).....	93

Figure II-27 : Expansions après 9 mois dans Na_2SO_4 (Santhanam et al., 2002).....	95
Figure II-29 : Expansions après 6 mois dans Na_2SO_4 en fonction de θ (Santhanam et al., 2002).....	96
Figure II-31 : Effet de la température sur l'expansion de barres de mortier immergés dans une solution de Na_2SO_4 (Ping et Beaudoin, 1992, b).....	97
Figure II-32 : Schéma de principe de l'essai de migration.....	99
Figure II-33 : Préparation de l'essai de migration.....	101
Figure II-34 : Solutions électrolytiques retenues.....	103
Figure II-36 : Evolution de la température des solutions au cours d'un essai de migration.....	112
Figure II-37 : Evolution de la DDP aux bornes de l'éprouvette au cours des essais de migration	113
Figure II-38 : Evolution de l'intensité au cours des essais de migration.....	114
Figure II-39 : Résistance en compression d'éprouvettes cylindriques en fonction de l'élancement.	115
Figure II-40 : Évolution de la résistance en compression des essais $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$ pour différentes durées d'application du champ électrique	117
Figure II-41 : Évolution de la résistance en compression des essais $\text{MgSO}_4 - \text{MgSO}_4$ pour 21 jours et 6 mois d'application du champ électrique.....	118
Figure II-42 : Évolution de la résistance en compression pour les formulations A0, A1 et A2.....	120
Figure II-44: Diminution de la résistance en compression après un essai de migration et d'immersion	122
Figure II-45 : Profil en $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux, pour l'essai A0 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - 3$ semaines – 3 semaines	125
Figure II-46 : $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux, $[\text{SO}_4^{2-}]$ initiaux et $[\text{SO}_4^{2-}]$ libres pour l'essai A0 – $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4 - 3$ semaines – 3 semaines.....	128
Figure II-47 : Profils en $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux pour différentes durées d'application du champ électrique.....	129
Figure II-48 : Profil en $[\text{Cl}^-]$ totaux (Begue et Lorente, 2006).....	130
Figure II-49 : Masse en SO_4^{2-} apportés en fonction de la durée de l'essai de migration $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$	132
Figure II-51 : Profils en $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux pour 3 formulations	135
Figure II-52 : Profils en $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux pour des essais d'immersion MgSO_4 ou Na_2SO_4	136
Figure II-53 : Isothermes d'interaction pour A0, A1 et A2 dans MgSO_4 (a) et Na_2SO_4 (b).....	137
Figure II-54 : Analyse EDS et observations MEB sur A0 après un essai de migration	138
Figure II-55 : Observations MEB sur A1 et A2 après un essai de migration	139
Figure III-1 : Exemple d'un voile en béton armé	146
Figure III-2 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix, 1963).....	147
Figure III-3 : Modèle de Tuutti (1982)	149
Figure III-4: Schéma récapitulatif de la corrosion « par piqûres » (Duval, 1992)	150
Figure III-5 : Schéma des différents effets de la corrosion sur un ouvrage en béton armé (Cairns et Millard, 1999).....	151
Figure III-6 : Schéma d'un essai de corrosion accélérée par polarisation de l'armature (Rossignolo et Agnesini, 2004).....	154
Figure III-7: Effet de la concentration en chlorures sur la corrosion des armatures (Yüzer et al., 2007)	156
Figure III-8 : Evolution du courant de corrosion en fonction du temps pour différentes cures (Okba et al., 1997)	157
Figure III-9 : Comportement électrique durant un essai de corrosion accélérée (Al-Zahrani et al., 2002)	158
Figure III-10 : L'essai de corrosion.....	159
Figure III-11 : Comportement électrique au cours de l'essai	161
Figure III-12 : Eprouvette durant l'essai de corrosion accélérée.....	162
Figure III-13 : Les 3 parties de l'éprouvette après l'essai de fendage :	163
Figure III-14 : Comportements électriques des 2 essais	164
Figure III-15 : Coefficient de diffusion apparent des Cl^- (Zuquan et al., 2007).....	165

Figure III-16 : Observation de la microstructure après l'essai d'immersion (Zuquan et al., 2007)	166
Figure III-17 : Expansion des échantillons pendant l'essai d'immersion (Al-Amoudi et al., 2007).....	166
Figure III-18 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour 4 solutions d'immersion (Dehwah et al., 2002).....	168
Figure III-19 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps pour 4 solutions d'immersion (Dehwah et al., 2002).....	168
Figure III-20 : Comportement électrique au cours de l'essai de corrosion accélérée pour différentes solutions	170
Figure III-21 : Fissuration à 400 h	171
Figure III-23 : Etapes de préparation du gainage des éprouvettes.....	171
Figure III-25 : Etat des aciers après essais et diamètres mesurés.....	173
Figure III-26 : Analyses de la zone cristallisée.....	174
Figure IV-1 : Etapes de la modélisation sous Comsol.....	182
Figure IV-2 : Elément de référence.....	186
Figure IV-3 : Les 4 cas étudiés correspondant à différents niveaux de corrosion	187
Figure IV-4 : Répartition du potentiel du cas 0 pour un montage électrode externe - acier	189
Figure IV-5 : Répartition du potentiel du cas 0 pour un montage « électrode externe – électrode externe ».....	190
Figure IV-6 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation du lit d'acier.....	191
Figure IV-7 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation des épingles.....	192
Figure IV-8 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation totale des armatures.....	193
Figure IV-9 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation localisée et aléatoire des aciers.....	194
Figure IV-10 : Concentration en Cl^- à $t = 0.5$	198
Figure IV-11 : Concentration en Cl^- à $t = 1$	198
Figure IV-12 : Concentration en Cl^- à $t = 10$	199
Figure IV-13 : Concentration en SO_4^{2-} à $t = 1$	200
Figure IV-14 : Concentration en SO_4^{2-} à $t = 100$	201
Figure IV-15 : Profil en SO_4^{2-} pour $y = 20$ et $t = 100$	201
Figure IV-16 : Caractéristique de l'élément 2D.....	203
Figure IV-17 : Schéma du flux ionique.....	205
Figure IV-18 : Caractéristiques du lit intermédiaire.....	205
Figure IV-19 : Concentration pour un lit (a) et pour deux lits d'électrodes (b)	207
Figure IV-20 : Flux ionique en fonction de la position du second lit d'électrodes.....	208
Figure IV-21 : Flux ionique en fonction de la position du second lit d'électrodes.....	209
Figure IV-22 : Concentration pour les deux lits à la même ordonnée.....	210
Figure IV-23 : Concentration pour trois niveaux d'électrodes.....	210
Figure IV-24 : Influence du nombre de lits d'électrodes sur le flux ionique.....	211
Figure IV-25 : Lignes ioniques pour deux configurations d'électrodes.....	212
Figure V-1 : Schéma de polarisation : polarisation de l'acier (a) ou polarisation par anode extérieure (b).....	218
Figure V-2 : L'essai sur les éprouvettes (11 x 11 cm) armées	220
Figure V-3 : L'évolution de l'intensité au cours de l'essai.....	221
Figure V-4 : Coupe longitudinale partielle de l'échantillon après l'essai.....	222
Figure V-5 : Partie d'échantillon après l'essai.....	223
Figure V-6 : Dispositif d'essai pour les maquettes (50 x 25 x 10 cm)	225
Figure V-7 : Evolution de la fissuration de la face droite (opposée à la connexion de l'anode)	226
Figure V-8 : Carottage de la maquette.....	227
Figure V-9 : Etat des aciers à l'issue du scénario	228
Figure V-10 : Nouvelle campagne d'essai sur les maquettes (50 x 25 x 10 cm)	229

<i>Figure V-11 : Comportements électriques pour l'essai au NaCl ainsi que pour celui au MgSO₄.....</i>	<i>230</i>
<i>Figure V-12 : Eprouvettes au cours des essais 1 (NaCl) et 2 (MgSO₄)</i>	<i>231</i>
<i>Figure V-13 : Vue de profil et de face du dispositif en début d'essai</i>	<i>233</i>
<i>Figure V-14 : Evolution de l'intensité au cours de l'essai sur la maquette (70 x 70 x 40 cm)</i>	<i>234</i>
<i>Figure V-15 : Fissuration sur la maquette (70 x 70 x 40 cm)</i>	<i>235</i>
<i>Figure V-16 : Schéma de polarisation de la maquette (70 x 70 x 40 cm)</i>	<i>238</i>

NOMENCLATURE

Caractères latins

E	champ électrique	[V/m]
D_i^0	coefficient de diffusion de l'espèce ionique à dilution infinie	[m ² /s]
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce ionique i	[m ² /s]
c_i	concentration de l'espèce ionique i	[mol/m ³]
F	constante de Faraday	[96480 J/(V.mol)]
R	constante des gaz parfaits	[8.314 J/(mol.K)]
j^e	densité de courant générée par une source externe	[A/m ²]
$d_{eau,\vartheta}$	densité de l'eau	(sans dimension)
j	densité du courant	[A/m ²]
DDP	différence de potentiel	[V]
D_{max}	dimension des plus gros granulats	[mm]
H_v	dureté	[%]
d	épaisseur du matériau	[m]
J_i	flux de l'espèce ionique i	[mol/(m ² .s)]
F	force	[N]
I	intensité traversant l'échantillon	[A]
$M_{SO_4^{2-} totaux}$	masse de sulfates apportés sur l'ensemble des pas	[kg]
$m_{SO_4^{2-} totaux}$	masse de sulfates apportés sur un pas	[kg]
M_{eau}	masse pour une pesée hydrostatique	[kg]
M_{air}	masse pour une pesée saturée	[kg]
M_{sec}	masse pour une pesée sèche	[kg]

D_0	plus grand coefficient de diffusion parmi les espèces ioniques	[m ² .s]
p	porosité volumique	(sans dimension)
P_c	pression de cristallisation de l'ettringite	[Pa]
K	produit de l'activité de la solution interstitielle	(sans dimension)
K_s	produit de solubilité	(sans dimension)
E/C	rapport eau sur ciment	(sans dimension)
E/L	rapport eau sur liant	(sans dimension)
G/S	rapport granulat sur sable	(sans dimension)
f_{ci}	résistance en compression	[Pa]
ρ	résistivité électrique	[Ω.m]
S	surface du matériau	[m ²]
T	température absolue	[K]
z_i	valence de l'espèce ionique i	(sans dimension)
x	variable spatiale suivant la profondeur du mortier	[m]
V	volume molaire de l'ettringite	[m ³ /mol]

Caractères grecs

σ	conductivité électrique	[S/m]
ε	constante diélectrique du milieu	[F/m]
\varnothing	diamètre de l'acier	[mm]
d	épaisseur du matériau	[m]
$\rho_{eau,\theta}$	masse volumique apparente de l'eau	[kg/m ³]
ρ_d	masse volumique apparente du solide	[kg/m ³]
μ_i	mobilité ionique de l'espèce i	[m ² /s.V]
η_i	nombre de mole de l'espèce de surface i	[mol]
ε_0	potentiel de l'acier	[V]
φ	potentiel électrique	[V]

Notation cimentaire

A	Al ₂ O ₃
C	CaO
H	H ₂ O
M	MgO
N	Na ₂ O
S	SiO ₂
\overline{S}	SO ₃

Les composés chimiques

<i>Formule cimentaire</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Dénominations chimiques</i>	<i>Dénominations usuelles</i>
C_3S	$3.CaO.SiO_2$	Silicate tricalcique	Alite
C_2S	$2.CaO.SiO_2$	Silicate bicalcique	Belite
C_3A	$3.CaO.Al_2O_3$	Aluminate tricalcique	
C_4AH_{13}	$4.CaO.Al_2O_3.13H_2O$	Aluminate tricalcique hydraté	
CH	$Ca(OH)_2$	Hydroxyde de calcium	Portlandite
$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	$3.CaOAl_2O_3.3(CaSO_4).32H_2O$	Trisulfoaluminate de calcium hydraté	Ettringite (ou AFt)
$C_4A\bar{S}H_{12}$	$4.CaO.Al_2O_3.SO_3.12H_2O$	Monosulfoaluminate de calcium hydraté	MSA (phase AFm)
$C\bar{S}H_2$	$CaSO_4.2H_2O$	Sulfate de calcium hydraté	gypse

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le devenir des ouvrages et en particulier les plus imposants est un enjeu important du domaine du génie civil. Pour preuve, les analyses de cycles de vie (ACV) intègrent depuis quelques années la période de fin de vie des structures en considérant l'impact environnemental résultant de leur déconstruction. Ainsi, le cahier des charges des grands ouvrages doit considérer leur démantèlement au terme de leur durée d'exploitation. Certains ouvrages imposants, de par leur spécificité de fabrication ou d'exploitation, nécessitent la mise en place de moyens colossaux pour leur déconstruction. C'est le cas, par exemple, des enceintes de centrales nucléaires, réalisées généralement en béton armé et en béton précontraint.

A. Le contexte de l'étude

1. Méthodes de déconstruction actuelles

Les principales méthodes actuelles de déconstruction sont mécaniques. Cela signifie qu'un effort extérieur est nécessaire à la déstabilisation de la structure. Le principe des différentes méthodes utilisées diffère sur l'application des efforts : certains sont de forte intensité (chocs) tandis que d'autres sont soutenus ou répétés. Ahmadi-Hachemi (1974) répertorie l'ensemble des méthodes de déconstruction utilisées. Voici les plus fréquemment rencontrées :

- Les chocs répétés (marteau piqueur, boulet, ...)
- Les éclateurs
- Les procédés de découpe avec des outils diamantés
- Les procédés utilisant les ondes de choc (explosifs, gaz carbonique)

L'énergie importante fournie par un choc déstabilise brutalement la structure ; c'est le cas par exemple du dynamitage ou de l'utilisation de masses de déconstruction. Certains engins, comme par exemple les bulldozers, maintiennent une force sur l'ouvrage conduisant au dépassement de sa contrainte limite de rupture.

Certains procédés de déconstruction moins utilisés sont employés, dans le cas où les précédents moyens auraient échoués, comme la lance thermique ou le vérinage ou bien alors lorsque les conditions ne permettent pas leur utilisation (zone confinée, disposition particulière, ...).

Enfin, l'utilisation de méthodes électrochimiques telles que la corrosion accélérée avec saturation ou non en eau oxygénée (Ahmadi-Hachemi, 1974) a été envisagée. Toutefois, aucun procédé de déconstruction reprenant ces méthodes électrochimiques n'est utilisé à notre connaissance à ce jour.

Dans la majorité des cas, l'utilisation des procédés de déconstruction énoncés plus haut entraîne des nuisances sonores, la formation de poussière ainsi que l'encombrement du site. De plus, des précautions particulières doivent être prises afin de remédier aux risques liés à l'utilisation de ces

méthodes. Les causes de dommages relatives aux biens et aux personnes sont nombreuses, comme par exemple l'instabilité de la structure ou bien encore la présence de produits toxiques.

2. Cas des enceintes de centrales nucléaires

Les premières centrales nucléaires ont été construites dans les années 1950. Elles sont généralement dimensionnées pour avoir une durée de vie de 30 à 40 ans. Au terme de cette période, elles sont classées en trois niveaux en fonction de critères tels que le niveau de contamination par des radioéléments à vie longue (Lallement, 2004) :

- Le niveau 1 correspond à une fermeture sous surveillance. L'installation est simplement assainie par l'évacuation des déchets radioactifs.
- Le niveau 2 consiste en une libération partielle et conditionnelle du site. Cela signifie qu'une partie des installations est évacuée, le site reste sous surveillance restreinte.
- Le niveau 3 conduit à une libération totale et inconditionnelle du site, les installations sont retirées et les ouvrages déconstruits. Les enceintes considérées au cours de notre étude appartiennent à ce niveau de démantèlement.

Tous ces niveaux sont généralement précédés d'une période d'attente, le but étant de se prémunir des radiations des radioéléments à faible durée de vie (quelques années). Cependant, la présence des éléments radioactifs à longue durée de vie (plutonium, transuraniens) rend la déconstruction de ces enceintes délicate, de nombreuses précautions devant être prises. En effet, la diminution du confinement au cours de cette étape engendre des risques sérieux pour les opérateurs mais aussi pour la population avoisinante. Le moyen retenu actuellement est la découpe minutieuse de la structure en petits éléments (figure 0-1) afin de ne pas exposer les opérateurs pendant des périodes trop longues.



Figure 0-1 : Découpe de l'enceinte extérieure en béton d'un réacteur (Lallement, 2004)

B. La problématique

1. Définition du problème

La fin de vie des installations nucléaires est un enjeu majeur de ce début de siècle, leur construction étant exponentielle depuis plusieurs années. En 2006, 443 réacteurs étaient en activité ou en cours de démantèlement dans le monde, dont 59 uniquement en France (IAEA, 2006). Les méthodes de déconstruction « traditionnelles » ne peuvent pas être utilisées pour deux raisons :

- elles nécessitent généralement une exposition prolongée des opérateurs,
- le confinement de l'installation n'est plus préservé

Notre étude résulte d'une réflexion sur la problématique de la déconstruction entre l'entreprise de génie civil Vinci Construction France (VCF) et le Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions (LMDC) de Toulouse. L'objectif est de proposer un procédé de déconstruction original et alternatif aux méthodes traditionnelles pour les éléments en béton armé. Ce procédé ayant pour but de fragiliser la structure afin de faciliter par la suite sa déconstruction pourra être utilisé durant la période d'attente, période d'inactivité qui permet de se prémunir des éléments radioactifs à faible durée de vie. Par le terme « fragilisation » on entend l'action qui a pour conséquence la diminution d'au moins une des propriétés de durabilité de l'élément, par exemple les propriétés mécaniques avec la diminution de la capacité portante. Les critères retenus validant l'efficacité de la méthode seront présentés par la suite.

2. Choix des agents agressifs

Le procédé étant destiné à être utilisé pour la déconstruction des éléments en béton armé, nous avons donc tout naturellement envisagé l'endommagement simultané ou non des deux éléments constitutifs de ce matériau, soit le béton et les armatures. Une alternative à la sollicitation mécanique est l'attaque chimique. De nombreuses pathologies affectant le matériau telles que l'attaque sulfatique ou la corrosion des armatures peuvent engendrer des désordres notables sur la structure. En effet, ces attaques chimiques se manifestent si certaines conditions sont réunies et entraînent la fragilisation voire dans certains cas la ruine de l'ouvrage.

Identifions tout d'abord les trois principaux mécanismes susceptibles d'engendrer l'endommagement du béton. Nous nous intéresserons ensuite aux pathologies envisageables pour détruire les armatures.

a. Endommagement du béton

Soukatchoff (1985) répertorie trois mécanismes possibles de fragilisation du béton par attaques chimiques (figure 0-2).

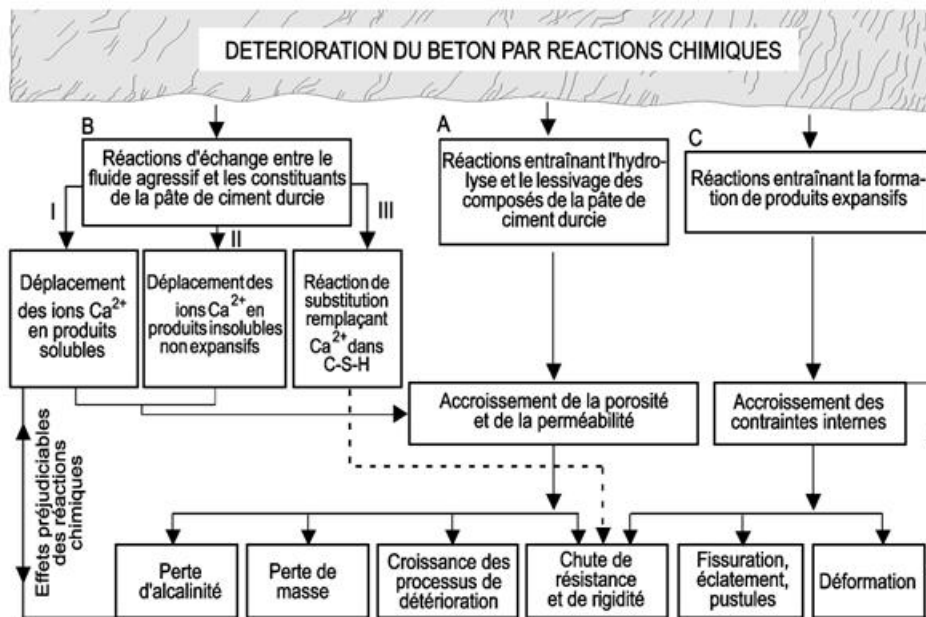


Figure 0-2 : Processus de détérioration du béton par les attaques chimiques (Soukatchoff, 1985)

Le cas A est la réaction de lixiviation des hydrates par la solution agressive : au contact de la solution, les hydrates les plus solubles vont se dissocier et passer en solution. C'est le cas, par exemple, de la portlandite qui va être lixiviée plus rapidement que les autres hydrates au contact de l'eau (0-1):



Finalement, la lixiviation de la chaux des hydrates du ciment entraîne un accroissement de la porosité ainsi que de la perméabilité, influant directement sur la durabilité du matériau.

Le cas B correspond à une réaction d'échange entre le fluide et les constituants de la matrice cimentaire durcie. C'est le cas, par exemple, de l'échange des ions Ca^{2+} présents dans les C-S-H avec les ions Mg^{2+} d'une solution de sulfate de magnésium.

Le nouveau produit n'a aucun pouvoir liant et on observe donc là encore une influence sur la durabilité par le biais d'une chute des résistances mécaniques.

Le cas C est la réaction entraînant la formation de produits expansifs dans la pâte de ciment durcie. C'est ce qui se produit, par exemple, lorsque le gypse secondaire réagit avec les C_3A pour former de l'ettringite secondaire. Le volume du produit ainsi formé étant supérieur au volume des réactants, les contraintes internes augmentent, entraînant des déformations pouvant aller jusqu'à la fissuration du matériau.

Après avoir répertorié les principales attaques chimiques du béton, nous les avons hiérarchisées, en premier lieu en fonction de leur sévérité mais aussi, par la suite, en fonction de leur facilité de réalisation ainsi que leur écotoxicité.

Ainsi, ces attaques chimiques peuvent être regroupées en trois catégories, de par leurs mécanismes d'action mais aussi de par leurs conséquences sur l'intégrité du matériau.

Le premier type de pathologie est l'attaque sulfatique. Les ions sulfates (SO_4^{2-}) présents initialement dans le matériau ou apportés par l'environnement vont réagir avec les hydrates de la matrice cimentaire. La formation de produits expansifs entraîne la fissuration du matériau et donc de ce fait la diminution de ses propriétés d'usage. L'association de l'anion SO_4^{2-} avec le cation Mg^{2+} est la plus délétère à cause de la possible substitution de ce dernier avec le cation Ca^{2+} présent dans les principaux hydrates conférant les propriétés mécaniques du matériau, les C-S-H. Cette double action du sulfate de magnésium ($MgSO_4$) peut ainsi altérer fortement la durabilité du matériau (Al-Amoudi et al., 1995).

Cette attaque ayant été retenue pour la suite de l'étude, ses mécanismes d'action seront plus amplement décrits dans le chapitre II.

Le deuxième type d'attaque couramment rencontré est la réaction alcali-granulat (RAG). Les granulats de la matrice cimentaire peuvent, sous certaines conditions, réagir avec les alcalins de la solution porale. Un gel expansif se forme à l'interface pâte de ciment – granulat, entraînant la fissuration du matériau et le déchaussement du granulat. Les dommages occasionnés sur le matériau peuvent être importants (Li et Capra, 2003). Cependant, cette attaque n'a pas été retenue pour l'étude dans la mesure où nous envisageons la déconstruction d'un ouvrage existant. En effet, les conditions nécessaires (nature des granulats et du ciment) à la formation de cette attaque ne peuvent être imposées qu'au moment de la réalisation de l'ouvrage.

Le troisième type d'attaque chimique réalisable est l'attaque acide. Cette catégorie inclut les acides forts, les ammoniums, mais aussi par exemple les bactéries de type sulfo-réductrices produisant des acides sulfurés. Les acides réagissent aussi bien avec les granulats qu'avec la pâte de ciment (Beddoe et Dorner, 2005). Il en résulte une décalcification du matériau ainsi qu'une diminution du pH de la solution interstitielle favorisant l'instabilité des principaux hydrates. Bien que fort spectaculaires, les dégradations sont généralement superficielles, c'est-à-dire qu'elles affectent uniquement le béton de peau (Chen et al., 2006). En outre, ces produits chimiques ont un impact considérable sur l'environnement, leur utilisation dans le procédé tel qu'il est décrit par la suite nécessiterait de lourds moyens pour y remédier. Pour toutes ces raisons, cette solution n'a donc pas été sélectionnée pour la suite de l'étude.

b. Destruction des armatures

Le dernier type de pathologie envisagée est la corrosion. A l'inverse des cas précédents, cette attaque affecte dans un premier temps les aciers, l'endommagement ultérieur du béton est alors une conséquence de la dégradation des armatures. Les principaux effets sur le matériau béton armé sont la perte de section de l'acier, la dégradation de l'interface et l'expansion volumique des produits de corrosion (Cairns et Millard, 1999). Cette attaque ayant été retenue, les mécanismes seront plus amplement développés dans le chapitre III.

Le tableau 0-1 récapitule les principales attaques chimiques présentées, les désordres qu'elles occasionnent, celles retenues ainsi que les raisons de ce choix.

Attaque chimique	Matériau affecté	Principales dégradations	Retenue ? Pourquoi ?	Références bibliographiques
Attaque sulfatique	béton	Formation de produits expansifs et/ou lixiviation des hydrates	Oui , en raison de la sévérité des attaques, de la facilité d'utilisation et de la faible écotoxicité	Rendell et Jauberthie, 1999. Bonen et Cohen, 1992.
Réaction Alkali-granulat	béton	Formation de produits expansifs	Non, car cela nécessite la présence initiale de granulats réactifs	Carles-Gibergues et Cyr, 2002. Li et Capra, 2003.
Attaque acide	béton	Lixiviation des hydrates	Non, en raison de l'impact environnemental et de la difficulté d'utilisation	Beddoe et Dorner, 2005. Jauberthie et Rendell, 2003.
Corrosion	Acier (béton)	Consommation de l'acier et dégradations du béton	Oui , pour son action sur les armatures et la sévérité de l'attaque	Cairns et Millard, 1999.

Tableau 0-1 : Tableau récapitulatif des principales attaques chimiques affectant le béton armé

On peut noter que les sulfates SO_4^{2-} et les chlorures Cl^- ont été choisis comme agents agressifs pour la suite de l'étude.

3. Accélération des mécanismes de dégradation

Plusieurs conditions sont nécessaires à la réalisation de ces attaques, notamment une teneur importante en SO_4^{2-} dans la matrice cimentaire pour l'attaque sulfatique et un seuil minimal de concentration en Cl^- au niveau de l'acier pour la corrosion (ENV 206-1, 2000). Les flux ioniques au sein du matériau sont exprimés par l'équation de Nernst-Planck (cas monodimensionnel) (0-2) :

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) \quad (0-2)$$

Avec J_i le flux de l'espèce ionique i , D_i le coefficient de diffusion de l'ion i , c_i la concentration de l'ion i , z_i la valence de l'ion i , F la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits, T la température et x la profondeur de l'échantillon.

On distingue ainsi deux termes dans la relation (0-2) : le premier est le terme diffusif tandis que le second est le terme électrique (appelé dans ce cas là convectif). En l'absence de champ électrique externe, la force électrique résulte d'une part de l'affinité électrique de l'ion avec la surface du pore, d'autre part de l'action mutuelle des différents ions présents dans la solution interstitielle : on parle alors d'approche multi-espèces des transports. Les différents ions présents dans la solution interstitielle (Na^+ , K^+ , OH^- , Cl^- , ...) se déplacent à des vitesses différentes, en raison notamment de leur masse molaire et de leur charge : le potentiel de jonction liquide est une force électrique harmonisant le déplacement des différents ions dans la solution, respectant ainsi le principe d'électroneutralité locale. Le fait que les ions soient chargés, de même que la surface du pore, crée dans certains cas des accumulations ioniques engendrant une séparation de charges : le potentiel d'exclusion s'oppose à ce phénomène. Le potentiel d'exclusion associé au potentiel de jonction liquide forment le potentiel de membrane. Enfin, un dernier phénomène électrique, appelé double couche électrique (E.D.L) attire les contre-ions de la solution porale en raison de l'excès de charge électrique (négative pour les matériaux cimentaires) au niveau de la paroi. La figure 0-3 (Hunter, 1981) récapitule ce phénomène. Les cinétiques de diffusion dans la couche diffuse sont ainsi plus faibles qu'au « cœur » du pore.

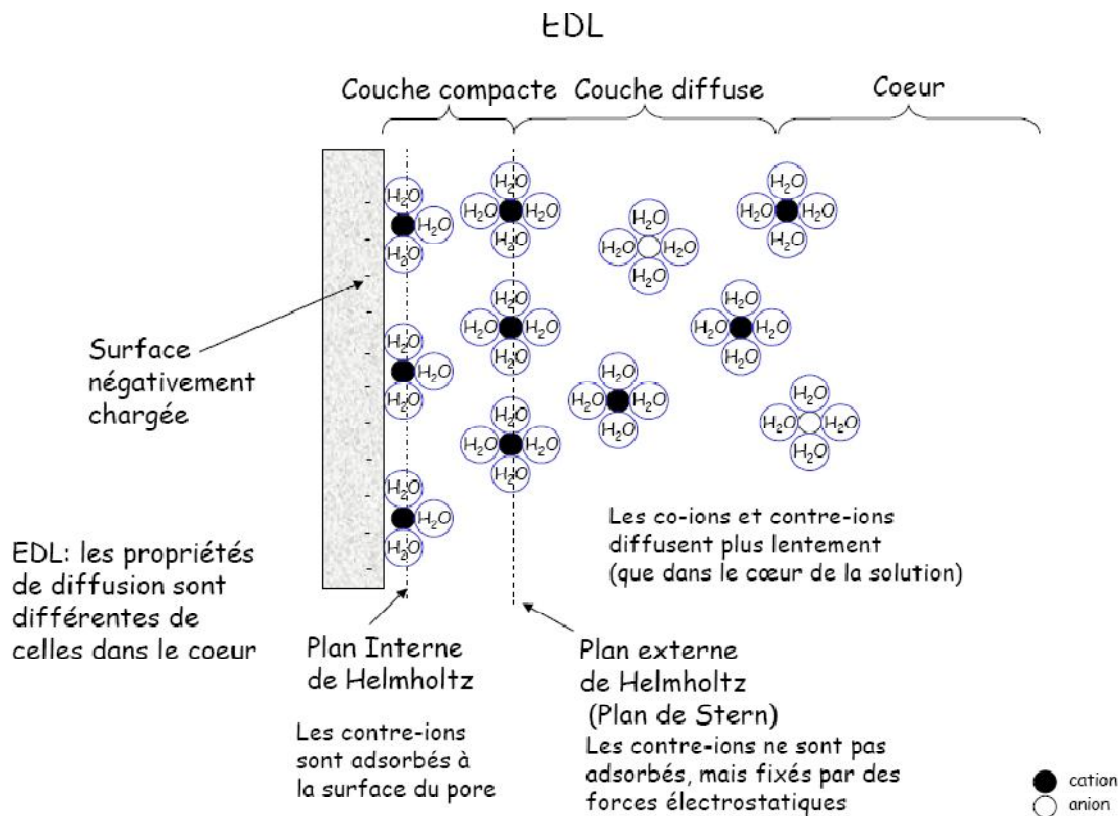


Figure 0-3 : La double couche électrique (d'après Hunter, 1981)

En l'absence de champ électrique externe, le terme diffusif est prédominant sur le terme électrique dans la relation (0-3) : les espèces ioniques se déplacent principalement sous l'effet d'un gradient de concentration. Les cinétiques de pénétration en diffusion sont très lentes, c'est pour cette raison que les manifestations visibles résultantes de ces attaques ne sont observables sur site qu'au bout de plusieurs années. Nous avons décidé d'accélérer la pénétration des espèces dans le matériau par

l'application d'un champ électrique externe. Le terme électrique de la relation (0-3) compte, en plus des différentes forces électriques énoncées précédemment, un gradient de potentiel électrique dû à l'application d'un champ électrique externe. Contrairement au cas précédent, le terme électrique devient très nettement prépondérant sur le terme diffusif, on parle de migration sous champ électrique.

C. Objectifs de l'étude

Le travail s'est déroulé au sein du LMDC de Toulouse en partenariat avec l'entreprise Vinci Construction France. Il s'inscrit directement dans la problématique étudiée depuis plusieurs années par le LMDC et notamment la durabilité et les pathologies des matériaux cimentaires.

Nous visons deux objectifs :

- 1) la mise au point d'un procédé industriel efficace permettant de déconstruire des éléments massifs en béton armé,
- 2) appréhender au mieux les phénomènes en jeu à partir d'essais et de modélisations numériques.

On peut ainsi dégager trois principaux axes d'étude :

Le premier axe est essentiellement expérimental. Des essais d'attaques accélérées avec les deux espèces agressives retenues (SO_4^{2-} et Cl^-) sont menés afin d'évaluer la sévérité des dégradations engendrées et de mieux comprendre les phénomènes. Cet axe est développé dans le premier, second et troisième chapitre.

Le premier chapitre est nécessaire à la bonne compréhension des différentes campagnes expérimentales réalisées. Il présente notamment les matériaux retenus ainsi que la géométrie des corps d'épreuve utilisés.

L'attaque sulfatique est abordée dans le second chapitre. Après avoir au préalable exposé les mécanismes ainsi que les désordres engendrés par cette attaque, nous présentons le dispositif utilisé ainsi que les résultats obtenus. L'étude de l'influence des principaux facteurs expérimentaux permet l'optimisation du procédé au fur et à mesure du déroulement de la thèse tandis que la réalisation d'essais originaux, comme par exemple la réalisation de profils de concentration totale en SO_4^{2-} , apporte une meilleure compréhension des phénomènes.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la destruction des armatures par les chlorures sous champ électrique, appelée aussi corrosion accélérée. Après une présentation des principaux résultats bibliographiques sur ce sujet, l'essai utilisé ainsi que les résultats obtenus sont ensuite exposés.

Le deuxième axe est l'étude numérique du transport d'une espèce ionique au sein du matériau sous champ électrique externe (chapitre quatre). La phénoménologie des transports étant pluridisciplinaire, un logiciel multi-domaine est retenu pour l'étude numérique. Après une présentation de la démarche adoptée, nous envisagerons trois études principales.

Le troisième axe est abordé au chapitre cinq. Il concerne le développement d'un procédé utilisable à l'échelle du matériau rencontré in-situ. Les chapitres deux et trois ont effectivement permis d'envisager différents scénarii d'attaque, leur efficacité est ensuite testée sur des maquettes armées de dimensions représentatives tels que les maquettes prismatiques armées (70 x 70 x 40 cm).

Ces trois thématiques ont été menées durant le doctorat en parallèle, l'étude numérique permettant en particulier d'optimiser le choix des scénarii de déconstruction envisagés en limitant les expériences souvent longues et fastidieuses.

CHAPITRE I

CONTEXTE EXPERIMENTAL

CHAPITRE I CONTEXTE EXPERIMENTAL

Cette première partie est dédiée à la présentation des différents corps d'épreuve, du choix de la formulation du béton ainsi que des propriétés à l'état frais et à l'état durci de la composition retenue. Plusieurs éprouvettes de géométries variées ont été réalisées en fonction des essais à mener. Cependant, l'un des objectifs lors de la conception a été de conserver la même formulation de béton pour les différentes éprouvettes. Néanmoins, dans un souci de validation des résultats obtenus, des essais complémentaires ont été effectués sur des formulations différentes de celle sélectionnée initialement. Les échantillons ont été confectionnés soit au LMDC (Toulouse), soit au laboratoire de Vinci Construction France (VCF) (Marolles-en-Hurepoix) en fonction de leur facilité d'exécution et de stockage. La réalisation des différentes maquettes s'est déroulée suivant des procédures de confection établies préalablement, la mesure des caractéristiques à l'état frais et à l'état durci du béton permettant de s'assurer de la qualité d'exécution.

A. Le matériau

Trois formulations de béton sont retenues pour réaliser les différents corps d'épreuves : une formulation qualifiée de référence (notée A0) dont la composition est représentative de celle utilisée par les éléments in-situ ciblés, simple de réalisation et répétable. Deux autres formulations sont étudiées (notées A1 et A2), l'une incorporant des cendres volantes (en substitution du ciment), l'autre incorporant des laitiers.

1. Le choix de la formulation de référence

Pour la réalisation des corps d'épreuves, nous avons le choix en début de thèse entre les trois formulations présentées précédemment mais aussi parmi de nombreuses autres dont le liant est en partie substitué par différentes additions minérales (fumée de silice, calcaire inerte, métakaolin, ...). Chacune de ces additions est réputée modifier considérablement les propriétés intrinsèques des bétons. Nous verrons dans le deuxième chapitre (II. A.) que les phénomènes régissant l'attaque sulfatique sont intimement liés aux propriétés intrinsèques des matériaux. Afin de ne pas rajouter de nouveaux paramètres expérimentaux, nous avons décidé en début d'étude de retenir une formulation dite de référence.

L'un des objectifs initial est la mise au point d'un procédé permettant la fragilisation d'un élément armé in-situ, construit depuis plusieurs dizaines d'années. Nous avons défini, autour de cet objectif, les conditions que doit remplir la formulation de référence :

- 1) représentative de celle utilisée pour les éléments in-situ ciblés.
- 2) simple de réalisation et répétable.

Les éléments ciblés sont, mais pas uniquement, les enceintes en béton armé des centrales nucléaires des années 1950-1960. A cette époque, l'adjuvantation était marginale et les propriétés mécaniques

élevées étaient obtenues en utilisant un ciment de type CEMI fortement dosé et de classe nominale importante (52.5 MPa).

La formulation A0 répond à ces deux exigences ; elle est retenue comme étant la formulation de référence servant à la réalisation de l'ensemble des corps d'épreuve.

Cependant, afin d'élargir les résultats obtenus au cours de l'attaque sulfatique accélérée (chapitre 2.), nous avons effectué certains essais sur des éprouvettes cylindriques de béton (11 x 22 cm) confectionnées à partir des formulations A1 et A2.

2. La formulation A0

A partir d'une formulation type utilisée lors de la réalisation des enceintes de centrale nucléaire dans les années 60, nous avons établi la composition du béton de référence, nommée A0, utilisée pour la confection des différents corps d'épreuve.

Les différents matériaux utilisés dans la formulation A0 sont les suivants :

a. Ciment

Le ciment retenu est un ciment sans addition, de type Portland, CEM 1 52.5R de l'usine de Martre Tolosane (31) et commercialisé par Lafarge. Les compositions du ciment ainsi que ses caractéristiques chimiques sont présentées respectivement dans les tableaux I-1 et I-2 :

Composition (% massique)	
Clinker	96
Dont C ₃ S	63.3
C ₃ A	10.4
C ₄ AF	6.9
Gypse	3

Tableau I-1: Composition du ciment

Composition (% massique)	
SiO ₂	19,94
Al ₂ O ₃	5,17
Fe ₂ O ₃	2,32
CaO	65,18
MgO	1,82
K ₂ O	0,62
Na ₂ O	0,13
SO ₃	3,2
Perte au feu	1,54

Tableau I-2 : Caractéristiques chimiques du ciment

b. Granulats

Des granulats locaux, de type roulés silico-calcaire de Garonne, commercialisés par l'entreprise Malet (31), sont choisis pour la formulation A0. Deux classes granulométriques sont retenues, à savoir le sable 0/4 et les gravillons 4/10. Ces granulats répondent aux critères de qualité définis dans la norme XP P18-545 (XP P18-545, 2004) et le rapport granulat/sable (G/S) avoisine 1.5.

c. Plastifiant

Le plastifiant utilisé est celui servant initialement pour la construction des enceintes de centrales nucléaires, à savoir le BV 40 commercialisé par l'entreprise Sika. Il s'agit d'un plastifiant réducteur d'eau adapté aux ouvrages à hautes résistances (SIKA, 2009).

d. Filler

Un filler local de type calcaire provenant de la carrière de Saint-Béat (31) est utilisé. Il confère au béton une meilleure compacité par le colmatage des vides inter-granulaires.

e. Eau de gâchage

L'eau de gâchage servant à la réalisation de notre matériau est de l'eau potable du réseau de distribution. L'eau contenue éventuellement dans les granulats est soustraite de l'eau de gâchage.

La formulation A0 est donnée par le tableau I-3 :

Composition A0	En kg pour 1m ³
CEM I 52.5R, Martre, Lafarge	375
Sable silico-calcaire 0/4, roulé de Garonne	692
Granulats silico-calcaire 4/10, roulé de Garonne	1038
Eau totale	180
Filler calcaire, St-Béat	50
Plastifiant	1,88
E/C = 0.48	
G/S = 1.5	

Tableau I-3 : Formulation de référence (A0)

Les rapports E/C et G/S sont respectivement de 0.48 et de 1.5.

3. La formulation A1

Une composition, nommée A1, a été utilisée pour la confection d'éprouvettes (11x22 cm). Elles ont été réalisées par Vinci Construction France dans le cadre du suivi du chantier Pont-Colbert, en région Parisienne. La principale particularité de cette formulation est la substitution partielle du ciment par des cendres volantes. Ces additions, de par leur caractère pouzzolanique, peuvent modifier certaines propriétés du béton.

Le tableau I-4 présente la composition de la formulation A-1 :

Composition A1	En kg pour 1m ³
CEM I 52.5, Dannes (62), Ciment d'Origny	350
Cendres Volantes, SAFAMENT MKV (Allemagne)	80
Sable 0/4, concassé du Boulonnais	900
granulats clairs 5/20, lavés du Boulonnais	950
Eau totale	173.5
Plastifiant,	2.58
E/C = 0.49	
G/S = 1.05	

Tableau I-4 : Formulation A1

Le rapport E/C est similaire à celui de la formulation A0 alors que les squelettes granulaires diffèrent.

4. La formulation A2

Une dernière composition, nommée A2, a été utilisée pour la confection d'éprouvettes (11 x 22 cm). Elles ont été réalisées là-aussi dans le cadre du suivi d'un chantier, le viaduc de Compiègne (60). Le liant est un CEM III/A 52.5 PMES : CEM III signifie qu'une partie du clinker est remplacé par des laitiers de haut fourneau tandis que A donne le niveau de substitution (faible), la classe de résistance est 52.5 MPa tandis que l'appellation « PMES » signifie adapté pour la prise en mer et en milieu sulfaté. Tout comme pour les cendres volantes de la formulation A1, on accorde aux laitiers des propriétés liantes (activité hydraulique pour les laitiers, pouzzolanique pour les cendres volantes).

Le tableau I-5 présente la composition de la formulation A-1 :

Composition A2	En kg pour 1m ³
CEM III/A 52.5 PMES, Gargenville, Calcia	355
Sable 0/4, Lafarge	880
Granulats 4/20, Givet, Lafarge	955
Eau totale	176
Plastifiant, Chryso	4.26
E/C = 0.49	
G/S = 1.08	

Tableau I-5 : Formulation A2

Le rapport E/C ainsi que l'arrangement granulaire (G/S) sont voisin de ceux de la formulation A1.

5. Fabrication des bétons

a. Le coulage

La procédure adoptée de fabrication des éprouvettes de béton (11 x 22 cm) est ici décrite. Même si différents corps d'épreuve ont été réalisés (cf. I. C), la fabrication du béton a toujours été effectuée selon ces séquences de malaxage :

- Malaxage à sec des granulats (30 secondes)
- Introduction du ciment
- Introduction de l'eau de gâchage et de la moitié du superplastifiant (30 secondes)
- Malaxage humide (1 minute)
- Ajout progressif de la moitié de superplastifiant restant en surveillant la consistance (1 minute)
- Malaxage (2 minutes)
- Vidange du malaxeur (15 secondes)

Le béton est ensuite introduit dans les moules en carton en deux couches, chacune étant vibrée pendant 5 secondes à l'aiguille vibrante.

b. La conservation

Une fois confectionnées, les éprouvettes sont conservées en salle humide ($HR \approx 99\%$, 20°C). Au bout de 24 heures, elles sont démoulées et la cure se poursuit en salle humide pendant une durée minimale de trois mois. Les auteurs s'accordent à dire que, pour les bétons à base de CEMI avec un $E/C \approx 0.5$, l'hydratation des grains de ciment est quasiment complète (Mehta et Manmohan, 1980) au terme des trois mois de cure humide. Nous rappelons que les ouvrages concernés par la destruction sont anciens, leur hydratation est donc terminée. En choisissant une durée de cure élevée (3 mois), nous souhaitons avoir un matériau le plus représentatif possible de celui rencontré sur site en limitant au maximum les phénomènes liés à la poursuite de l'hydratation du ciment anhydre.

6. Les caractéristiques du matériau

a. L'affaissement à l'état frais

L'ouvrabilité du béton de référence à l'état frais a été vérifiée par la mesure du cône d'Abrams NF EN 12350-2. Cet essai consiste à remplir un cône de béton, selon une procédure décrite par la norme NF EN 12350-2, puis à mesurer son affaissement (en cm) lors du retrait du moule. La rhéologie du matériau est ainsi différenciée en quatre classes suivant l'affaissement, allant de ferme à fluide. Dans notre cas, le béton coulé devait être plastique, soit un affaissement compris entre 5 et 9 cm. L'essai est réalisé une première fois en cours de malaxage afin de pouvoir ajuster par la suite la quantité d'eau de gâchage si nécessaire. La rhéologie est validée en fin de malaxage par un deuxième essai de mesure de l'affaissement au cône d'Abrams.

b. La résistance en compression à 28 jours (f_{cm28})

La détermination de la résistance mécanique à 28 jours (f_{cm28}) permet aussi de contrôler la qualité ainsi que la répétabilité des gâchées réalisées. Elle consiste en un essai en compression effectué selon la norme NF EN 12390-3 sur une série d'au moins trois éprouvettes. Les bétons des enceintes de centrales ont des propriétés mécaniques élevées ($f_{cm28} > 50 \text{ MPa}$), l'objectif était donc de réaliser un matériau aux propriétés mécaniques similaires.

Voici les résultats obtenus sur la moyenne des trois principales gâchées A0 ayant servies aux essais ainsi que les résultats pour la gâchée A1 et A2 (tableau I-6) :

Formulation	f_{cm28} (en MPa)
A0	54.0
A1	55.7
A2	61.5

Tableau I-6 : f_{cm28}

Ce contrôle systématique de f_{cm28} nous a notamment permis d'écarter une gâchée de la formulation A0 dont la résistance mécanique était trop faible.

B. Les corps d'épreuves

L'étude des différentes attaques ainsi que le développement du procédé ont nécessité la confection de plusieurs corps d'épreuves aux géométries et aux propriétés variées. L'étude de l'attaque sulfatique accélérée (cf. II. B.) s'est effectuée sur des éprouvettes de béton (11 x 11 cm), provenant du sciage d'éprouvettes (11 x 22 cm) en leur milieu. L'étude de la corrosion accélérée (cf. III. B.) a, quant à elle, nécessité des éprouvettes (11 x 22 cm) armées d'un acier longitudinal. Enfin, nous avons réalisé trois corps d'épreuves armés de différentes tailles afin de développer le procédé et observer ainsi l'effet d'échelle.

La formulation du béton retenue pour l'ensemble des corps d'épreuve est la formulation A0 (cf. tableau I-1).

1. Eprouvette (11 x 22 cm)

Des éprouvettes (11 x 22 cm) sont réalisées pour les campagnes d'attaque sulfatique accélérée ainsi que pour caractériser les gâchées (f_{cm28} , porosité à l'eau et masse volumique).

2. Eprouvette (11 x 22 cm) armée

Des éprouvettes armées (11 x 22 cm) (figure I-1) sont utilisées pour l'essai de corrosion accélérée tel qu'il est présenté au chapitre III. section B.

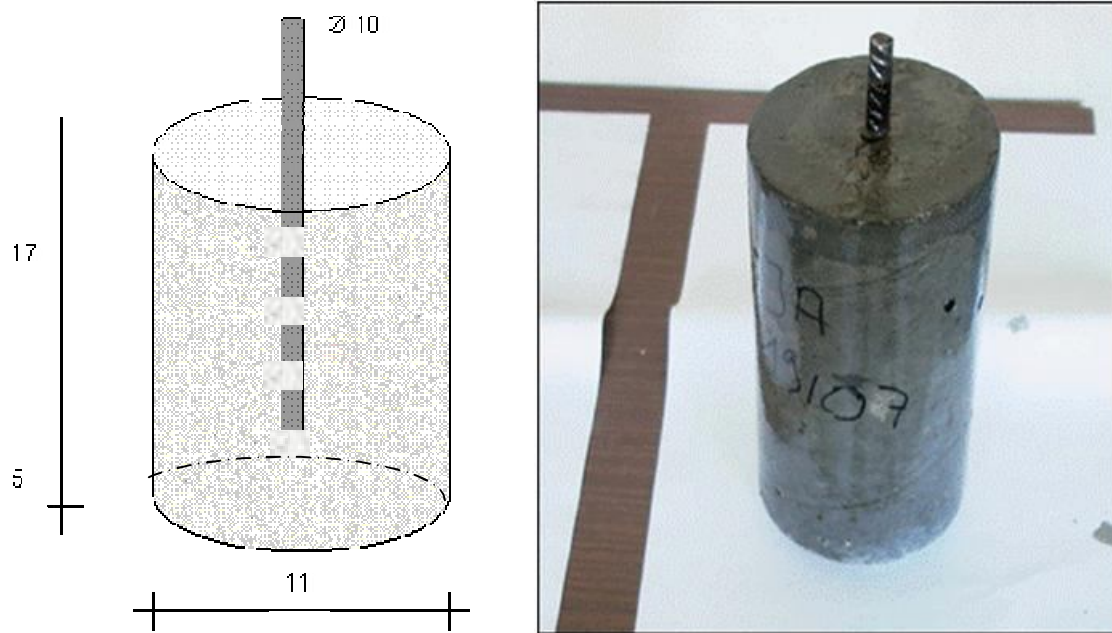


Figure I-1: Epreuve (11 x 22 cm) armée

Les moules cylindriques en carton sont les mêmes que ceux utilisés pour la réalisation des éprouvettes (11 x 22 cm). L'acier longitudinal central à un diamètre de 10 mm, de type HA FeE500 conforme à la norme sur les armatures en béton armé (NF A 35-016). L'acier n'a subi aucun traitement, un enrobage de 5 cm a été retenu pour la partie inférieure de l'éprouvette. Il dépasse de quelques centimètres en partie supérieure pour permettre sa connexion ultérieure au générateur de tension.

3. Epreuve (11 x 11 cm) armée

La première phase d'étude des scénarii de fragilisation (chapitre V.) s'est faite à partir d'éprouvettes (11 x 11 cm) armées d'une cage d'armature. L'éprouvette est schématisée par la figure I-2 tandis que la figure I-3 présente la cage d'armature dans le moule avant le coulage :

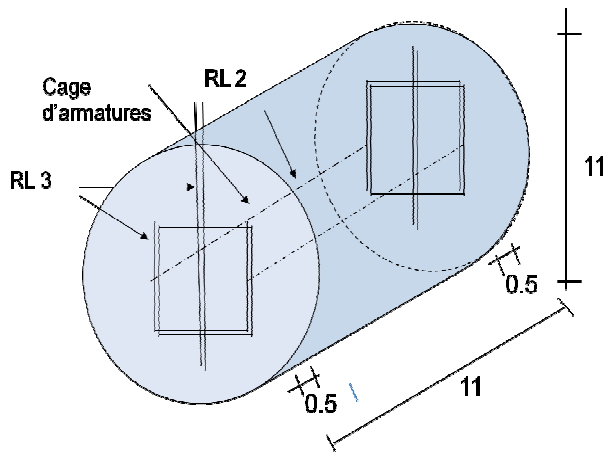


Figure I-2 : Schéma de l'éprouvette (11 x 11 cm) armée



Figure I-3 : Dispositif avant le coulage

Les aciers sont des ronds lisses de 3 mm pour les cadres, de 2 mm pour les connexions. Un enrobage minimal de 0.5 cm a été choisi. La densité d'acier est d'environ 56 kg d'acier par m³ d'éprouvette. La vibration du matériau a été effectuée à la table vibrante. Le choix des diamètres des aciers ainsi que leur disposition et leur densité a été l'objet d'une réflexion tentant à reproduire au mieux un ferrailage rencontré sur un élément armé in-situ.

4. Maquette armée (50 x 25 x 10 cm)

La poursuite de l'élaboration des scénarii a nécessité la réalisation de corps d'épreuve armés de taille intermédiaire. Ils ont pour dimension (50 x 25 x 10 cm), sont armés de treillis soudés HAFéE500 de diamètre 6 mm et à maille carré (5 x 5 cm).

La figure I-4 présente une vue d'ensemble après coulage, le moule utilisé ainsi que les étapes de coulage :

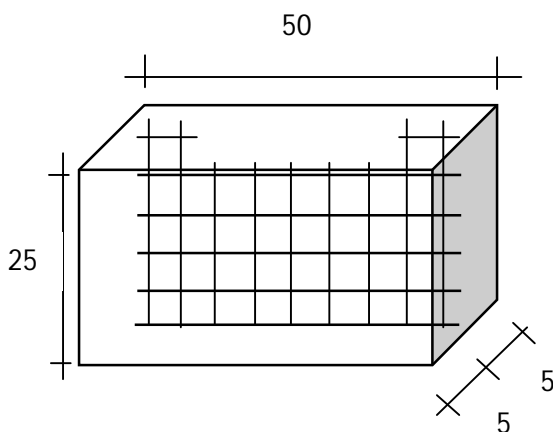


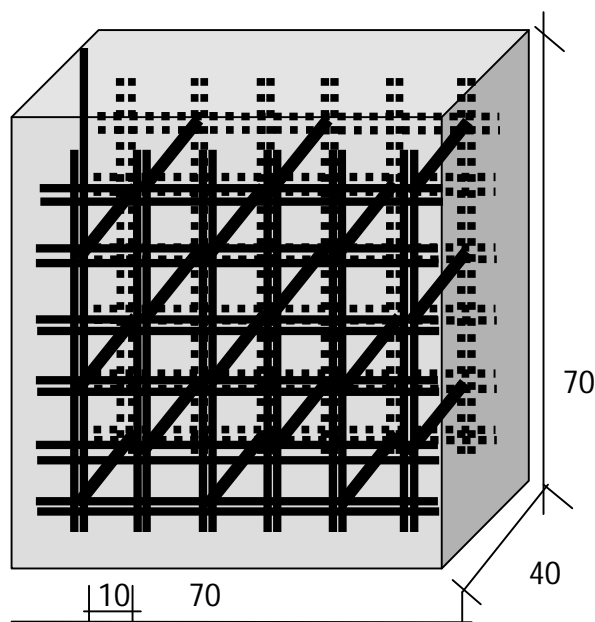


Figure I-4 : Les maquettes (50 x 25 x 10 cm)

La densité d'acier est d'environ 90 Kg d'acier par m³ de maquette.

5. Maquette armée (70 x 70 x 40 cm)

Les essais de validation du procédé sont effectués sur des blocs massifs en béton armé (70 x 70 x 40 cm). Ces maquettes ont été réalisées au laboratoire de VCF à Marolles-en-Hurepoix. Leurs caractéristiques sont présentées sur la figure I-5 :



Caractéristiques du ferrailage :

- Acier HAFcE500 de diamètre 9 mm
- Treillis constitués de 6 barres verticales et 6 barres horizontales, soit des mailles carrées de (10 X 10 cm) (entraxe)
- Lit constitué de 2 nappes de treillis (ligaturées à chaque nœud), 1 lit à chaque face
- Épingles réalisées avec les mêmes aciers, 1 épingle 1 nœud sur 2
- Cales en béton et en plastique afin de stabiliser la cage d'armature dans le coffrage
- Crochet de levage pour la manutention
- Acier en attente pour une future polarisation

Figure I-5 : Caractéristiques des maquettes (70 x 70 x 40 cm)

Toujours dans un souci de représentativité, la cage d'armature (figure I-6) a été conçue à partir de plan de ferrailage d'ouvrages existants. La densité d'acier est d'environ 120 kg d'acier par m³ de maquette. Le coffrage (figure I-7) est en bois lisse, il a été réalisé spécialement pour cette étude.



*Figure I-6 : Ferrailage maquette
(70 x 70 x 40 cm)*



Figure I-7 : Coffrage maquette (70 x 70 x 40 cm)

La réalisation de chaque élément a nécessité plusieurs gâchées en raison de son volume important. Elles ont été réalisées consécutivement afin d'éviter les reprises de bétonnage. Chaque couche a été vibrée en deux points à l'aide d'une aiguille vibrante de 40 cm pendant 10 secondes. Les éléments ont ensuite été décoffrés 24 heures après puis stockés à l'intérieur du laboratoire afin d'éviter les chocs thermiques. L'état de surface est lisse et on observe peu de défauts de type « bulle d'air ». De la vapeur d'eau ainsi qu'une forte température au toucher témoignent de la massivité de l'élément et des chaleurs d'hydratation importantes à cœur.

6. Synthèse

Le tableau I-7 récapitule les différents corps d'épreuve confectionnés :

Eprouvettes	Armatures	Essais	Conservation après confection	formulation
Eprouvette 11 x 22	Aucune	Attaque sulfatique accélérée + caractérisation	Salle humide	A0, A1 et A2
Eprouvette 11 x 22 armée	Acier unique HA 10	Corrosion accélérée	Salle humide	A0
Eprouvette 11 x 11 armée	Cage d'armature en RL 2 et 3	Essai scénarii	Salle humide	A0
Maquette 50 x 25 x 10	Cage TSHA 6, maille 5 x 5	Essai scénarii	Salle humide	A0
Maquette 70 x 70 x 40	Cage d'armature en HA 9	Essai scénarii	A l'extérieur sans apport en eau	A0

Tableau I-7 : Récapitulatif des corps d'épreuve confectionnés

C. Les techniques expérimentales

Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour caractériser physiquement, mécaniquement et chimiquement le matériau cimentaire. Le principe de ces techniques est brièvement rappelé ci-après.

1. La caractérisation des propriétés physiques et mécaniques

a. La mesure de la porosité ouverte et de la masse volumique

La porosité ouverte (ainsi que la masse volumique) est une propriété physique du matériau à l'état durci. La porosité ouverte correspond au rapport du volume de pores interconnectés sur celui du volume apparent. La porosité est dite « ouverte », cela signifie que l'on considère uniquement les vides dans lesquels le fluide peut pénétrer, cela n'inclut donc pas la porosité fermée du matériau (Ollivier et Vichot, 2008). Cette caractéristique renseigne sur l'organisation des vides dans le matériau : la porosité est une donnée intervenant dans les différentes équations phénoménologiques de transport et plus généralement de durabilité des matériaux. Elle est notamment une donnée d'entrée lors de l'étude numérique du transport ionique sous champ électrique externe (chapitre IV.).

Les porosités ouvertes ont été mesurées selon la technique recommandée par le comité AFREM (AFREM, 1997). A partir de trois pesées que sont la masse de l'échantillon saturé pesé dans l'eau,

notée M_{eau} , la masse de ce même échantillon pesé dans l'air, notée M_{air} et la masse sèche, notée M_{sec} , la porosité ouverte peut être déterminée par la relation suivante (I-1) :

$$p = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times d_{eau,\theta} \quad (I-1)$$

Avec $d_{eau,\theta}$, la densité de l'eau pour une température θ de mesure.

A partir des mêmes pesées, on peut aussi déterminer la masse volumique apparente suivant la relation (I-2) :

$$\rho_d = \frac{M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times \rho_{eau,\theta} \quad (I-2)$$

b. La mesure de la résistance en compression

La détermination de la résistance en compression renseigne sur les caractéristiques mécaniques du matériau à l'état durci. La solidité de l'éprouvette en béton s'acquiert au fur et à mesure de l'hydratation des grains de ciment anhydres, elle résulte de la formation d'hydrates tels que les C-S-H aux propriétés liantes. Nous avons réalisé des essais à 28 jours afin de vérifier les propriétés mécaniques de nos gâchées mais aussi avant et après les essais d'attaque sulfatique accélérée (chapitre II.) dans l'optique de quantifier l'efficacité de l'attaque.

La détermination de la résistance en compression (NF EN 12390-3, 2003) s'effectue à l'aide d'une presse uniaxiale, dont la force maximale est 3000kN. Les faces de l'éprouvette doivent être lisses et parfaitement parallèles, d'où la nécessité de les rectifier ou de les surfacer au préalable. Dans notre étude, les faces des éprouvettes sont dégradées, nous avons donc opté pour un surfacage avec un enduit au soufre. L'éprouvette est ensuite placée dans le bâti et on impose une force croissante à vitesse constante jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Sa résistance en compression, notée f_{ci} (en Pa), est ainsi déterminée par la relation suivante (I-3) :

$$f_{ci} = \frac{F}{S} \quad (I-3)$$

Avec F la force appliquée (en N) et S la surface de la face soumise à la force F (en m²).

2. L'observation de la microstructure

Les méthodes présentées précédemment (porosité, résistances mécaniques) permettent de définir uniquement l'état macroscopique du matériau. Or, nous verrons par la suite que les attaques

chimiques entraînent la formation de produits au sein de la matrice cimentaire : l'identification des produits par des analyses de la microstructure peut permettre de mieux appréhender les phénomènes se produisant durant les attaques chimiques.

a. Les observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy*) permet d'observer la surface d'un échantillon avec un grossissement allant de X 30 à plus de X 3000. Nous avons utilisé cette technique pour observer et identifier les produits formés au cours des attaques chimiques. La méthode d'observation est basée sur le principe des interactions électrons-matière : un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui réémet certaines particules. Des détecteurs captent ces particules afin de reconstruire une image de la surface.

Les observations peuvent se réaliser soit en mode électrons rétrodiffusés soit en mode électrons secondaires ainsi que sur des échantillons polis ou bien alors sur des fractures, le choix étant dicté par le type d'observations souhaitées. Les observations de sections polies permettent en effet d'obtenir une étude quantitative ou semi-quantitative en éléments dans notre matériau par le couplage à un analyseur EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy). Les résultats obtenus sont des cartographies ou bien encore des profils en éléments dans notre échantillon. Les observations de fractures permettent quant à elles de visualiser les hydrates ou les cristaux. Les informations généralement obtenues sont qualitatives.

L'échantillon à analyser est préalablement métallisé au carbone ou à l'or. Cette opération consiste à déposer une mince couche conductrice à la surface de l'échantillon permettant une meilleure conduction du faisceau.

Trois types de résultats d'observations au MEB seront présentés par la suite : la photographie, l'analyse spectrométrique ainsi que la cartographie en éléments d'une zone. Ces analyses sont souvent complémentaires et permettent d'identifier un produit contenu dans une zone ciblée.

b. L'analyse au Diffractomètre à Rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier la nature d'un cristal minéralogique. Nous l'avons utilisée en complément de l'observation au MEB afin de valider ou pas les identifications des produits.

La méthode est basée sur la détermination des phases minérales mono et poly-cristallines des matériaux. L'état cristallin est caractérisé par une répartition ordonnée constituant des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires. Les distances inter-réticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent donc être calculées à l'aide de la DRX.

Un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles frappant un cristal sera diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans (loi de Bragg). L'étude de la position et de

l'intensité des pics de diffraction permet de déterminer la composition cristallographique de l'échantillon analysé.

Les analyses en DRX peuvent être réalisées soit sur des échantillons monolithiques polis soit sur des poudres de granulométrie inférieure à 40 μm .

Le résultat de l'analyse se présente sous la forme d'un diagramme donnant le nombre de coups (en ordonnée) en fonction de l'angle d'attaque (en abscisse). Les différents pics ou raies sont des caractéristiques intrinsèques d'un cristal : en effet, la raie principale (de plus forte intensité) ainsi que les raies secondaires sont déterminées pour les principales phases cristallines. Si l'on prend pour exemple le gypse, sa raie principale se situe à $2\theta \approx 36.3^\circ$. Un logiciel permet d'identifier toutes les raies obtenues lors des analyses DRX.

La méthode est somme toute assez simple à mettre en place. Son principal inconvénient réside dans la difficulté que l'on peut rencontrer, dans certains cas, à définir les différentes raies en toute certitude.

3. Le dosage des sulfates par chromatographie ionique (CI)

La Chromatographie Ionique (CI) est une technique de dosage des espèces ioniques telles que les sulfates ou le magnésium. Nous l'avons utilisée durant notre étude pour déterminer la concentration en sulfates totaux [SO_4^{2-} totaux] de notre matériau après l'essai accélérée de migration ou dans le cas des isothermes d'interactions des sulfates.

La CI permet de déterminer quantitativement certains anions et cations contenus dans une solution : l'éluant est emportée et chemine dans une colonne de séparation ionique. Le principe de la méthode repose donc sur la détermination des interactions électrostatiques, propres à chaque ion.

Le matériau à doser étant monolithique, une première étape consiste en l'extraction et la mise en solution des sulfates contenus dans notre béton par une attaque acide. La méthode d'extraction de chlorures (NT 1996) a été adaptée ici aux sulfates. Le protocole d'extraction est présenté en annexe A1.

La réalisation d'analyses en CI nécessite l'évaluation de la concentration en sulfate de notre solution : une solution trop concentrée risquerait d'endommager la colonne de séparation ionique alors qu'une concentration trop faible augmenterait l'incertitude sur les résultats obtenus. Ainsi, pour le cas des sulfates, le domaine d'utilisation est compris entre 1 et 20 mg/L. Au-delà de 20 mg/L, des dilutions sont nécessaires afin de se situer dans cette gamme. Le traitement post-essai consiste en la détermination de la concentration en sulfate totaux de notre matériau à partir de la solution dosée.

4. Les isothermes d'interaction aux ions sulfate

Un essai d'isotherme d'interaction est un essai accéléré de détermination des quantités en espèce ionique qu'un matériau considéré (béton, mortier ou pâte de ciment) est capable de fixer (chimiquement et physiquement). Les phénomènes de fixation sont accélérés par la mise en poudre du matériau, favorisant très nettement les surfaces de contact et donc par la même les réactions de fixation. Pour la réalisation de nos isothermes aux ions sulfate, nous avons adapté le protocole utilisé pour les isothermes d'interaction aux chlorures (GranDuBé, 2006). Des échantillons de béton sont broyés jusqu'à l'obtention de la fraction granulaire 0.2 – 2 mm puis séchés à 40 °C pendant trois jours. La poudre est ensuite maintenue dans un état hydrique contrôlé en présence de chlorure de lithium sursaturé (LiCl) durant 7 jours. Une certaine masse de matériau est ensuite mélangée à la solution de sulfate et maintenue à une température constante de 20 °C pendant 10 semaines. La différence entre la concentration de sulfate initiale et celle finale permet de déterminer la quantité de sulfate liés au matériau.

CHAPITRE II

ATTAQUE SULFATIQUE ACCELEREE

CHAPITRE II ATTAQUE SULFATIQUE ACCELEREE

Ce chapitre est consacré à l'attaque sulfatique accélérée par l'application d'un champ électrique à travers un élément en béton (II. B.). Différentes campagnes d'essais ont été menées dans le but de réaliser l'attaque sulfatique la plus délétère possible. L'accomplissement de cet objectif nécessite notamment la très bonne connaissance des mécanismes physico-chimiques mis en jeu ainsi que la détermination des paramètres les plus influents afin de les optimiser.

La première section (II. A) est une revue bibliographique de l'attaque sulfatique, préambule indispensable à la maîtrise de l'essai. Le dispositif utilisé (II. B) est ensuite présenté. Les dernières sections (II. C. à G.) sont consacrées à la présentation des résultats ainsi qu'à leurs interprétations.

A. L'attaque sulfatique externe

Bien qu'observée depuis longtemps (Candlot, 1906), l'attaque sulfatique reste encore aujourd'hui une pathologie dont les mécanismes ne sont pas parfaitement connus. En effet, nous verrons par la suite que concernant les divers mécanismes de formation ou d'expansion, les différents auteurs ayant travaillé sur ce sujet n'ont toujours pas abouti à un consensus.

L'attaque sulfatique peut être interne (sulfates déjà présents dans le matériau) ou externe (apport de sulfates externes). Notre objectif étant la déconstruction d'ouvrages, nous focaliserons notre analyse sur l'attaque sulfatique externe. Le cas de l'attaque sulfatique interne ne sera quand à lui abordé que de façon succincte. En outre, les mécanismes ainsi que les produits formés sont relativement similaires pour les deux cas.

L'attaque sulfatique externe est une pathologie que l'on peut rencontrer dans le béton lorsque certaines conditions sont réunies. Ainsi, Skalny et al. (2002) identifient deux causes majeures déclenchant cette attaque (figure II-1): l'augmentation de la teneur en sulfates et une grande perméabilité du matériau. Ces causes sont elles-mêmes induites par de nombreux paramètres comme un excès en eau, une mauvaise cure, ...

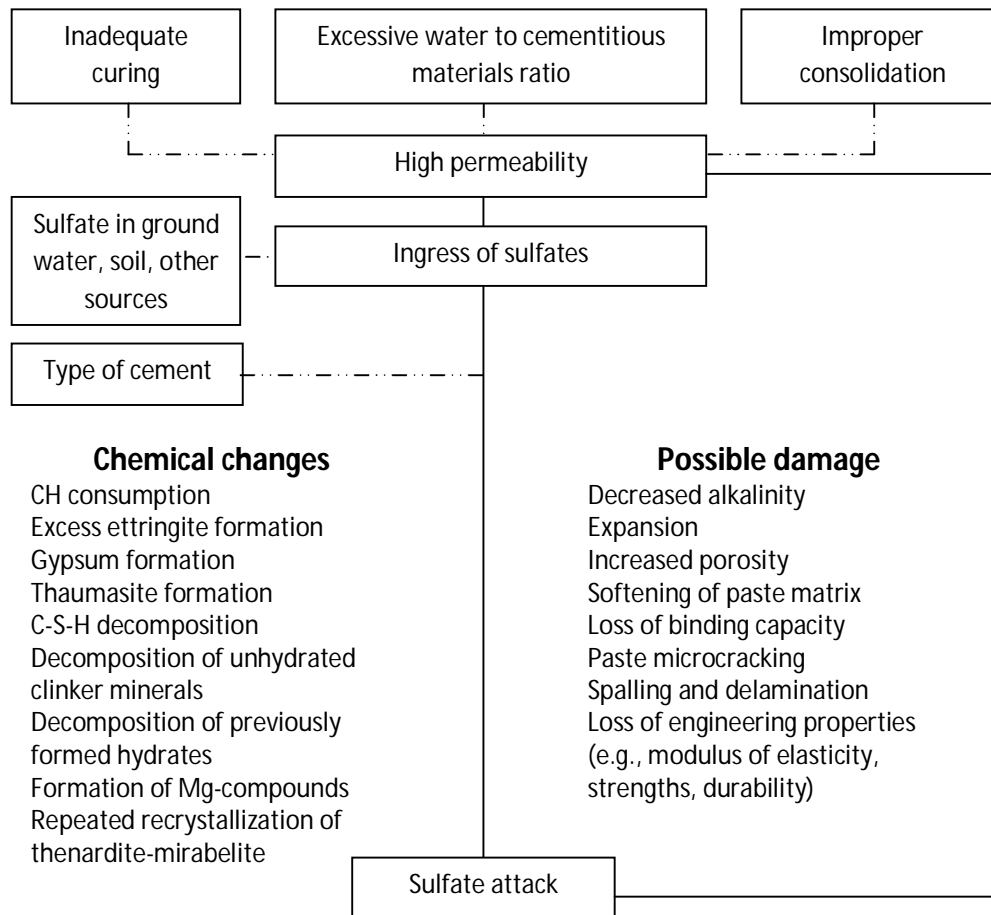


Figure II-1 : L'attaque sulfatique externe (Skalny et al, 2002)

Les deux conséquences majeures résultant de l'attaque sont d'une part des modifications chimiques de la matrice cimentaire (consommation de la portlandite, ...) et d'autre part la dégradation du matériau (chute des propriétés mécaniques, ...) : ces différents points seront largement détaillés au cours de cette partie.

La connaissance du matériau béton et notamment des produits d'hydratation du ciment étant essentielle à la compréhension des mécanismes intervenant pendant l'attaque sulfatique, de brèves généralités sur l'hydratation du béton vont être présentées en préambule.

1. Les principaux hydrates du béton

Le béton est un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats (sable, gravillons) agglomérés par un liant hydraulique (ciment et éventuellement additions minérales) ainsi que de l'eau. Le liant contenu dans le mélange s'hydrate au contact de l'eau : on obtient alors un matériau se caractérisant par des propriétés à l'état frais (maniabilité) et à l'état durci (propriétés mécaniques et physiques).

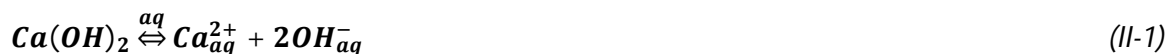
Le ciment Portland de type CEM I est composé généralement de 50 à 70% de silicate tricalcique (C_3S), de 20% de silicate bicalcique (C_2S), de 8 à 10% d'aluminat et d'aluminoferrite de calcium (C_3A et C_4AF). On y ajoute du sulfate de calcium (à hauteur de 5%) pour réguler la prise.

La réaction d'hydratation des grains anhydres en présence de l'eau de gâchage produit des hydrates dont le nombre et la stabilité sont variables. Les principaux hydrates formés sont :

a. La portlandite

L'hydroxyde de calcium ou Portlandite (CH en nomenclature cimentaire) cristallise dans le système hexagonal, sous forme de plaquettes ou d'amas hexagonaux. Sa densité est de 2,25 et elle occupe 20 à 25% du volume de la pâte hydratée pour une hydratation quasi-achevée.

L'hydratation du C_3S produit 3 moles de portlandite pour 1 mole de C-S-H : la portlandite participe ainsi aux résistances du béton au très jeune âge mais n'a plus de fonction liante lorsque les C-S-H sont en nombre suffisant. Sa forte solubilité (environ 1,2 g/L à 20°C) ainsi que son instabilité thermodynamique pour un pH inférieur à 12,6 fait qu'elle est le premier hydrate à être lixivié au contact d'une solution (II-1):



b. Les C-S-H

Les principaux hydrates formés lors de l'hydratation des C_3S et des C_2S sont les silicates de calcium hydratés (appelés aussi C-S-H). Ils ont une structure cristalline très mal organisée dont la forme et l'arrangement sont fortement tributaires du rapport calcium/silice. Ainsi, on distingue 3 variétés de C-S-H (α , β ou γ) en fonction de ce rapport.

Suivant le degré d'hydratation, on va aussi considérer plusieurs états : de type fibreux au début de l'hydratation à solide amorphe à la fin de la réaction.

En termes de durabilité, ces hydrates assurent principalement la cohésion du matériau au long terme.

Les C-S-H sont thermodynamiquement plus stables que la portlandite, avec un pH d'instabilité voisin de 10,5. En deçà de cette valeur, la réaction de décalcification de ces hydrates tend à s'opposer à la diminution du pH : le rapport Ca/Si peut diminuer jusqu'à des valeurs inférieures à 1,1 (Beddoe et Dorner, 2005); on parle alors de la décomposition des C-S-H.

c. L'ettringite primaire (Aft)

Cette ettringite, dite primaire, résulte de la réaction de l'aluminat tricalcique (C_3A) avec le gypse ajouté dans le ciment en présence de chaux. Ces réactions interviennent quelques heures après le gâchage. Elles ont pour effet de retarder la prise du ciment en « protégeant » les grains de C_3A .

Le fait que l'ettringite se forme au début de la prise de façon homogène n'entraîne pas d'expansion dans le matériau. En effet, les principaux hydrates liants (portlandite et C-S-H) n'étant pas encore formés, la formation de cette ettringite s'opère dans le matériau plastique et n'engendre donc pas de contraintes internes. De plus, pour des conditions stœchiométriques « classiques », le gypse se trouve en défaut par rapport au C_3A . L'ettringite devient alors instable et va précipiter pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

d. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA)

Ce cristal est une phase AFm, de formule chimique $3.CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12.H_2O$. Il présente une structure hexagonale stratifiée. Il est constitué de plusieurs couches de $2.Ca.Al(OH)_6$ entre lesquelles se sont interposés des ions sulfates et des molécules d'eau.

Cet hydrate n'étant pas stable thermodynamiquement, il va se transformer lentement suivant l'environnement en sulfate, formant de l'ettringite secondaire dans le cas d'un apport externe en sulfate. Dans le cas contraire, il réagit lentement avec l'aluminate (C_3A) et l'aluminoferrite (C_4AF) excédentaires pour former un hydrate complexe contenant des ions aluminate, ferrate, sulfate, calcium et hydroxyle.

Taylor (1990) répertorie 26 phases d'AFm, dont notamment la phase U où un ion sodium s'est inséré dans la phase AFm.

2. Attaque sulfatique interne et attaque sulfatique externe

On distingue deux types d'attaque sulfatique en fonction de la provenance de ces derniers :

a. L'attaque sulfatique interne

L'attaque sulfatique interne (appelée aussi DEF) est causée par les sulfates présents initialement dans le béton. Ils peuvent être contenus dans les produits de gâchage ou introduits de manière accidentelle :

- Les constituants du béton contiennent initialement une certaine quantité de sulfates. C'est le cas par exemple des granulats contenant de la pyrite (FeS_2) très riche en soufre. Il est ainsi préconisé d'avoir une teneur en soufre total des granulats (exprimée en SO_3) inférieure à 0.4%. De même, on rajoute du gypse broyé (généralement 5%) au ciment afin de réguler le temps de prise. Enfin, l'eau de gâchage (dont la concentration en sulfate varie de 1 à 1000 mg/L) ainsi que les additions et les adjuvants peuvent contenir une quantité de sulfate non-négligeable.
- Les sulfates peuvent aussi être introduits de manière accidentelle par l'ajout involontaire de déchets de plâtre au moment du gâchage. A titre d'exemple, de nombreux bâtiments ont subi la DEF dans la vallée de la Maurienne (Maurienne, 2006) à la suite d'un ajout accidentel de sulfate de calcium à la fabrication des bétons

b. L'attaque sulfatique externe

Les sulfates, source de cette attaque, ont des origines naturelles mais aussi accidentelles, notamment les pollutions industrielles ou domestiques :

- Les sols peuvent contenir naturellement une quantité de sulfates (de 0.01 à 0.05%). Dans le cas des sols constitués de roches gypseuses, cette teneur peut être supérieure à 5%.
- Des engrais acidifiant tels que le sulfate d'ammonium sont parfois utilisés en agriculture pour amender le sol. La décomposition biologique aérobie de ces substances peut entraîner un relarguage des sulfates.
- Les eaux souterraines séléniteuses proviennent de la dissolution de nappes de gypse. Elles peuvent aussi provenir de la dissolution de tous les sulfates alcalins.
- L'eau de mer est naturellement chargée en sulfates, le tableau II-1 présente la composition ionique de certaines eaux de mers (Wilson, 1975) :

Espèce ionique	<i>Atlantique (g/L)</i>	<i>Méditerranée (g/L)</i>	<i>Eau de mer standard (g/L)</i>
Cl^-	17.8	21.4	20.06
Br^-	0.2	0.07	
SO_4^{2-}	2.5	3.06	2.81
CO_3^{2-}			0.14
Na^+	10	11.6	11.16
K^+	0.3	0.4	0.41
Ca^{2+}	0.4	0.47	0.42
Mg^{2+}	1.5	1.8	1.34

Tableau II-1 : composition des eaux de l'Atlantique, de la méditerranée et d'une eau standard

Son action sera particulièrement détaillée par la suite.

- Enfin, les sols des sites industriels, comme par exemple l'industrie du textile ou les stations de traitement de l'eau, peuvent contenir des quantités de sulfate très supérieures à celles observables normalement. Ces pollutions sont visibles notamment dans les sols et les eaux ruisselantes.

3. Les mécanismes de l'attaque sulfatique externe

Les produits formés ainsi que leurs conséquences sur la durabilité du matériau sont fortement tributaires du cation que l'on associe à l'anion SO_4^{2-} . Tout d'abord, nous analysons l'action du SO_4^{2-} combiné avec les cations Na^+ , K^+ et Ca^{2+} , une forte similitude des mécanismes d'attaques ayant été mise en évidence avec ces trois cations. Les produits majoritairement formés durant ces attaques sont le gypse secondaire et l'ettringite secondaire. La solution choisie pour la description des mécanismes est le sulfate de sodium.

Ensuite, nous nous intéressons à l'action du SO_4^{2-} combiné avec Mg^{2+} . La double action de ce cation va entraîner principalement la formation de brucite, de gypse secondaire et d'hydrates plus ou moins complexes (M-S-H en notation cimentaire).

Les solutions acides (notamment le sulfate d'ammonium et l'acide sulfurique) n'ayant pas été retenues comme solutions agressives pour cette étude, les mécanismes de ces attaques ne seront pas abordés dans ce document.

Afin d'alléger la présentation, les réactions chimiques sont présentées en utilisant les notations cimentières. Nous abordons tout d'abord le cas d'une attaque causée par une solution de sulfate de sodium (noté $N\bar{S}$). Nous verrons ensuite le cas particulier du sulfate de magnésium ($M\bar{S}$).

a. Action de SO_4^{2-} combiné avec Na^+ (ainsi que K^+ et Ca^{2+})

L'attaque sulfatique est un phénomène découvert en 1887 par Candlot (1906). Depuis, la communauté scientifique (GranDuBé, 2006) a identifié les principaux mécanismes décrits ci-après.

i. Action sur la portlandite (CH)



Lors du contact entre la solution potentiellement agressive et le béton de peau, la portlandite est le premier hydrate à être lixivié : les ions Ca^{2+} ainsi que OH^- vont ainsi diffuser progressivement dans les pores. Lorsque les concentrations en solution en ions Ca^{2+} mais aussi en ions SO_4^{2-} (amenés par la solution agressive) sont supérieures au produit de solubilité du gypse secondaire ($C\bar{S}H_2$), ce dernier précipite. Les zones de dépôt se trouvent généralement à proximité de celles décalcifiées (Skalny et al., 2002). Cette formation de gypse induit par ailleurs une alcalinisation de la solution interstitielle ; dans le cas du sulfate de sodium, il s'agit de l'hydroxyde de sodium (NH).

ii. Action sur les aluminates de calcium C_3A et C_4AH_{13}



Le gypse secondaire ($\overline{C\bar{S}H}_2$) réagit ensuite avec les reliquats de C_3A anhydre (Duval and Hornain, 1992) dans le cas où leur hydratation est incomplète. Il peut aussi réagir avec les autres phases aluminées hydratées contenues dans le matériau comme le C_4AH_{13} .

Le produit de ces réactions est l'ettringite secondaire ($C_6\overline{A\bar{S}_3H}_{32}$) (appelée aussi AFt).

iii. Action sur les monosulfoaluminates de calcium hydratés (MSA)

Nous avons vu précédemment que, dans des conditions stœchiométriques « classiques », l'ettringite primaire reprécipite en phase AFm à cause du déficit en ions SO_4^{2-} (Vernet, 1992). Un ajout supplémentaire en SO_4^{2-} peut entraîner la formation d'ettringite secondaire à partir de ces MSA. Dans le cas de bétons matures, la formation d'ettringite va se produire majoritairement suivant cette réaction (Skalny et al., 2002) (II-5):



Les ions Ca^{2+} supplémentaires nécessaires à cette formation proviennent quant à eux de la dissolution de la portlandite et dans une moindre mesure de la décalcification des C-S-H. Cette ettringite est considérée comme secondaire du fait de sa formation tardive dans le matériau déjà rigidifié.

iv. Action sur les silicates de calcium hydraté C-S-H

Lorsque la portlandite est totalement lixiviée, un processus de décalcification des C-S-H permet de poursuivre la formation de gypse ainsi que d'ettringite secondaire. Du fait de la très faible solubilité de ces hydrates, Skalny et al. (2002) soulignent la nécessité d'une très faible alcalinité de la solution pour que ce processus devienne significatif.

b. Action de SO_4^{2-} combiné avec Mg^{2+}

Les mécanismes d'attaque du sulfate de magnésium diffèrent de ceux expliqués précédemment du fait de l'association de l'anion SO_4^{2-} avec le cation Mg^{2+} . En plus de l'action des sulfates, le

magnésium va se substituer au calcium au sein des C-S-H suivant des mécanismes qui sont décrits par la suite : certains auteurs parlent alors de la « double action » du sulfate de magnésium.

Cette attaque est fréquemment observable sur les structures exposées aux environnements marins. La figure II-3 (Skalny et al., 2002) résume l'ensemble des principales interactions que l'on peut rencontrer au cours de cette attaque :

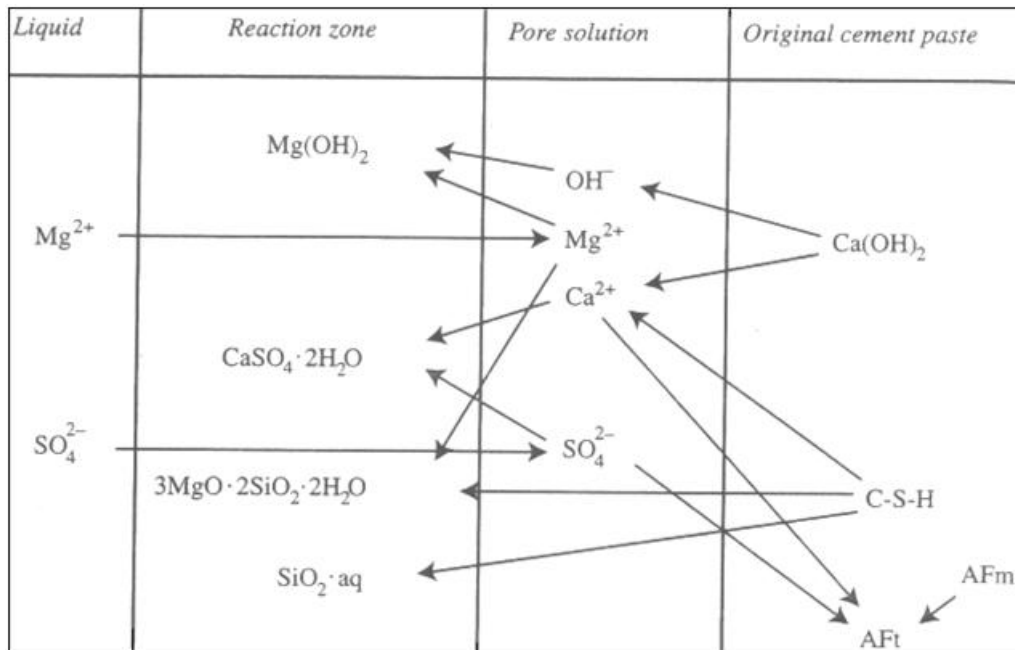


Figure II-2 : Réactions intervenant entre les composés du ciment Portland et la solution de sulfate de magnésium (Skalny et al., 2002)

i. Action sur la portlandite (CH)

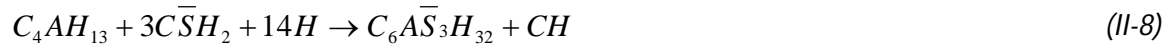


Comme dans le cas du cation Na^+ , les ions Ca^{2+} provenant de la lixiviation de la portlandite (CH) vont précipiter avec les ions SO_4^{2-} de la solution pour former du gypse secondaire ($C\bar{S}H_2$).

Par contre, contrairement à l'hydroxyde de sodium, l'hydroxyde de magnésium (appelé communément brucite, noté MH), dont la solubilité est très faible au pH de la solution interstitielle, va également précipiter.

ii. Action sur les aluminates de calcium C_3A et C_4AH_{13}





Tout comme dans le cas du sulfate de sodium, les aluminates de calcium vont former de l'ettringite secondaire ($C_6\overline{AS}_3H_{32}$) à partir du gypse secondaire (\overline{CSH}_2).

iii. *Action sur les monosulfoaluminates de calcium hydratés (MSA)*

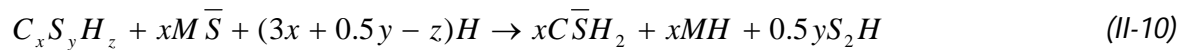


Dans ce cas aussi, un apport supplémentaire en ions SO_4^{2-} (ainsi qu'en ions Ca^{2+} provenant de la lixiviation des principaux hydrates) peut permettre la formation d'ettringite secondaire ($C_6\overline{AS}_3H_{32}$) à partir de ces phases AFm.

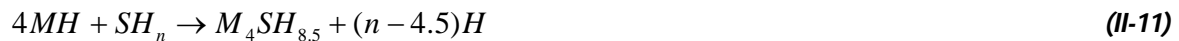
iv. *Action sur les silicates de calcium hydraté C-S-H*

Une diminution importante de la basicité de la solution ($pH < 10.5$) (Beddoe et Dorner, 2005) ainsi que la présence de certains ions en solution peut déstabiliser les C-S-H, amorçant leur processus de décalcification. L'insertion du cation Mg^{2+} peut ainsi se produire au sein de ces hydrates. Plusieurs mécanismes de formation sont ainsi avancés suivant les auteurs :

- Une première hypothèse est que le cation Mg^{2+} se substitue directement au cation Ca^{2+} contenu dans les C-S-H (Turker et al., 1997). Cette substitution semble possible du fait de leurs similitudes géométriques et ioniques.
- Cohen and Bentur (1988) avancent quant à eux l'hypothèse de la formation de produits intermédiaires par des procédés de dissolution-précipitation à partir des C-S-H décalcifiés :



A l'issue de la réaction (II-10) sont formés des gels siliceux instables S_2H ainsi que du gypse secondaire (\overline{CSH}_2) et de la brucite (MH). Selon ces chercheurs, il y a formation de gypse tant que le sulfate de magnésium est disponible. Les hydrates de silices étant instables, ils vont réagir à leur tour avec la brucite (provenant de la dissolution de la portlandite et de la décalcification des C-S-H) :



Dans les deux cas, ces réactions forment finalement des silicates de (calco)magnésium hydratés (appelés M-S-H), dont on peut écrire la réaction globale comme ceci (II-9) :



Les mécanismes généraux des deux attaques ayant été décrits, nous allons maintenant nous intéresser aux produits formés au cours de ces attaques.

4. Les produits formés lors de l'attaque sulfatique

Les hydrates du béton réagissent avec la solution sulfatique pour former de nouveaux produits. Leurs structures mais aussi leurs propriétés physiques ou chimiques vont être présentées dans cette partie. Nous aborderons dans un premier temps les produits communs aux deux attaques, puis ceux résultant de l'attaque au sulfate de sodium et enfin les produits dus à la présence du magnésium.

a. Le gypse

Sa formule chimique est $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il est ajouté au clinker à hauteur d'environ 5% afin de retarder la prise rapide et irréversible de ce dernier. Dans le milieu naturel, il peut être sous la forme de petits cristaux bien cristallisés (figure II-3) ou bien encore en masses fibreuses à l'aspect soyeux.

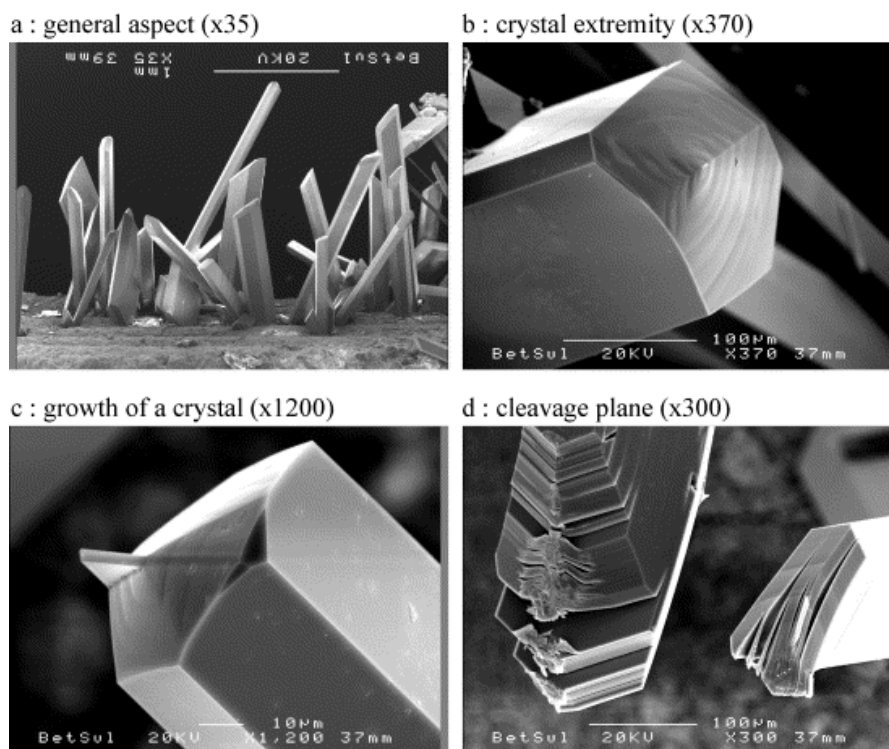
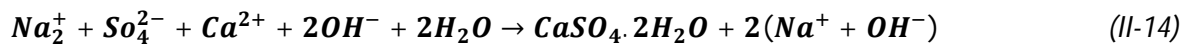


Figure II-3 : Images (MEB) de gypse (Jaubertie et Rendell, 2003)

En milieu sulfaté, la formation de gypse est une réaction qui se produit rapidement dès lors que le matériau est mis au contact de la solution lixivante et agressive. A cause de sa forte solubilité, la portlandite va se dissoudre rapidement :



Ainsi, elle va précipiter avec le sulfate de sodium (ou de magnésium) qui se trouve en solution (II-14) (remarque : la notation chimique est préférée dans ce cas afin de distinguer les espèces ioniques en solution):



La formation de gypse s'accompagne d'une alcalinisation de la solution (et donc d'une augmentation du pH).

Dans certaines conditions, notamment lorsque les C-S-H sont instables thermodynamiquement, ils peuvent réagir avec le sulfate en solution pour former du gypse (Planel, 2002) :

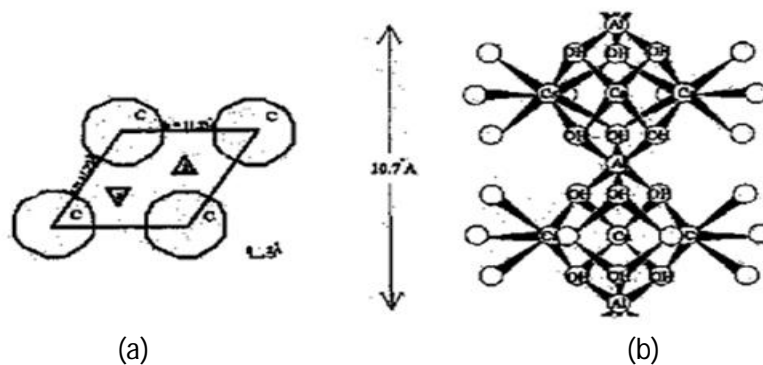


Le gypse a une structure cristalline lamellaire, formée de couches doubles constituées de deux lamelles de groupements SO_4^{2-} étroitement liées au cation Ca^{2+} . Avec une solubilité de 2,48 g/L, le gypse est plutôt stable thermodynamiquement à des pH élevés.

b. L'ettringite

Le trisulfoaluminate de calcium hydraté (appelé aussi ettringite) est une phase AFt. Sa formule chimique est $3CaOAl_2O_3 \cdot 3(CaSO_4) \cdot 32H_2O$, soit $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ en notation cimentaire.

La structure cristalline de l'ettringite s'organise en colonnes hexagonales, de composition $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12H_2O]^{3+}$, des ions SO_4^{2-} ainsi que des molécules d'eau s'insèrent dans les interstices (figure II-4).



(a) projection le long de l'axe : C → colonnes, S → SO_4^{2-} et H_2O dans les canaux.

(b) Structure d'une colonne de composition $\{Ca_3.[Al(OH)_6].12H_2O\}^{3+}$: cercle vide → eau de solvation (les molécules H_2O attachées aux Ca^{2+} de la ligne verticale ont été omises).

Figure II-4 : Structure de l'ettringite (Moore and Taylor, 1968)

Ainsi, la figure II-4 (b) représente « une colonne » d'une molécule d'ettringite. Le cristal s'organise en 4 colonnes, dans le plan perpendiculaire à ces dernières. La structure ainsi présentée est celle de l'ettringite « pure ». Comme pour les phases AFm, on rencontre dans le ciment portland diverses formes AFt. Elles résultent de substitutions entre les ions Al^{3+} ou Ca^{2+} avec d'autres ions.

Suivant de nombreux critères comme le mode ou le moment de formation, on attribue à l'ettringite divers faciès, allant des cristaux « en aiguilles » et bien individualisés (figure II-5) aux formes massives mal cristallisées (figure II-6).



Figure II-5 : Image (MEB) de cristaux d'ettringite (Wolfsried, 2007)

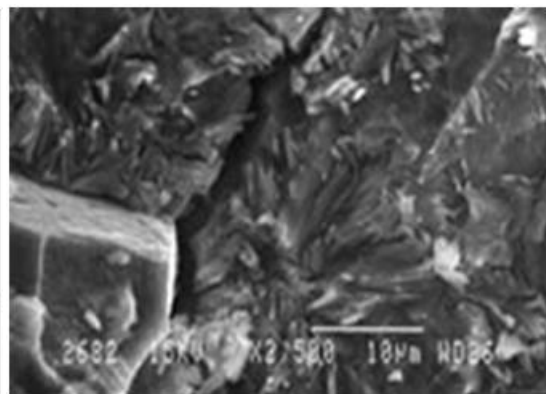
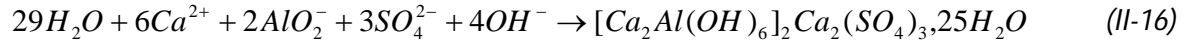


Figure II-6 : Image (MEB) d'ettringite « massive » (LERM, 2007)

Il est communément accepté de différencier trois familles d'ettringite (GranDuBé, 2006), en fonction du moment de formation ainsi que de l'origine des sulfates (externes ou internes).

i. L'ettringite de formation primaire :

Lors du gâchage, les aluminates tricalciques (C_3A) ainsi que le gypse ajouté vont se dissoudre pour former du trisulfoaluminate de calcium hydraté (ou Aft) appelé aussi ettringite :



L'ettringite va se former à la surface des C_3A ralentissant ainsi les réactions d'hydratation (figure II-7). Elle a pour rôle de réguler la prise au moment du gâchage :

Remarques : les notations TSA et MSA correspondent respectivement à l'ettringite primaire et au monosulfoaluminates de calcium hydratés. Les C_4AH_{13} sont des grains alumino-calciques anhydres.

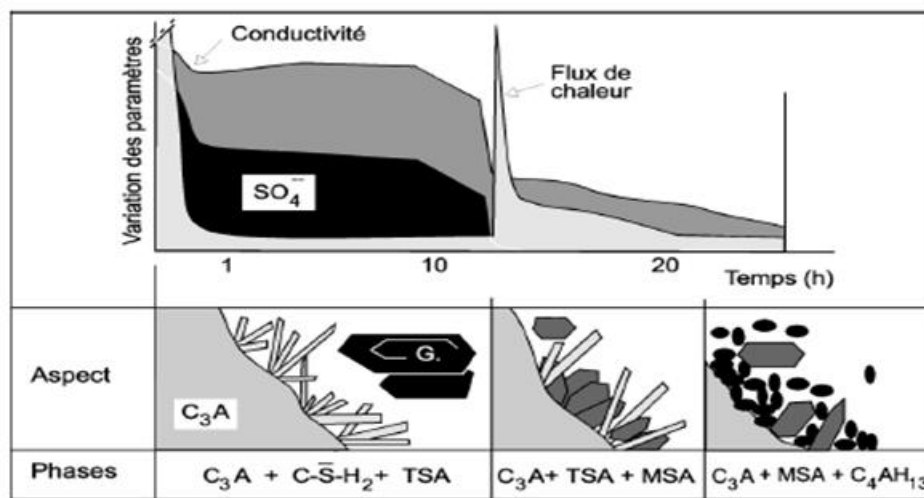
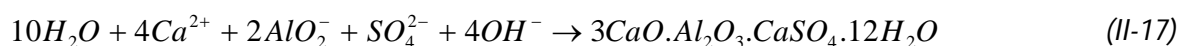


Figure II-7 : Cinétique et séquence des réactions de l'aluminate tricalcique avec le gypse, en présence de chaux (Vernet et al., 1992)

Cette ettringite se forme aux premiers moments de l'hydratation du béton, quand celui-ci a encore un caractère « élastique » : le matériau s'accommode de la formation de celle-ci, c'est pour cela que l'on ne considère pas l'ettringite primaire comme expansive.

Le devenir de cette ettringite dépend principalement des concentrations de ses réactants : classiquement, au bout de 10 à 24 heures, l'ettringite va se dissoudre pour former avec l'aluminate excédentaire du monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA) (en notation chimique):



Les produits stables sur le long terme sont fonction du rapport gypse / C_3A : dans des rapports « classiques », on retrouvera majoritairement des MSA.

ii. L'ettringite de formation secondaire

Cette ettringite apparaît principalement lorsqu'il se produit un apport extérieur en sulfates. Selon Collepardi (2003) (figure II-8), trois conditions sont nécessaires, mais pas toujours suffisantes à la formation de ce composé : la présence d'eau, une forte perméabilité du béton et bien sûr une concentration minimale en ions SO_4^{2-} :

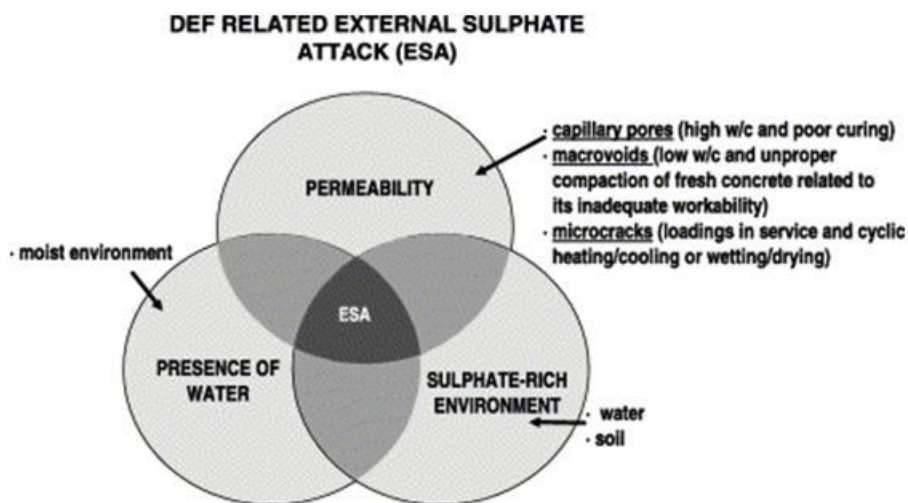


Figure II-8 : Représentation ternaire de la formation d'ettringite secondaire dans le cas d'attaque sulfatique externe (Collepardi, 2003)

Une forte perméabilité du béton est donc nécessaire pour permettre le transfert des ions SO_4^{2-} vers le cœur du matériau. L'apport minimal en sulfate est ensuite indispensable à la transformation des phases instables en ettringite. Les réactions s'effectuant en milieu aqueux d'où la nécessité d'une certaine quantité d'eau.

Les cinétiques de réaction ainsi que les produits formés résultent d'un couplage entre l'ensemble des paramètres environnementaux ou ceux liés à la composition du béton ; ils seront ainsi étudiés par la suite.

L'ettringite secondaire se présente soit sous forme d'aiguilles plus ou moins cristallisées, soit sous forme massive.

iii. L'ettringite de formation différée (DEF) consécutive à une élévation de la température

La formation de DEF est un phénomène peu fréquent qui est dû à la destruction de l'ettringite primaire par des températures importantes ($> 70^{\circ}\text{C}$).

Ainsi, dans les pièces massives, la faible dissipation de la chaleur liée aux réactions d'hydratation (il s'agit de réactions exothermiques) peut amener à de telles températures.

Dans une moindre mesure, cette élévation peut être d'origine accidentelle.

Par la suite, lorsque la température diminue et sous certaines conditions (Collepari, 2003), de l'ettringite différée peut se former avec des propriétés expansives. La figure II-9 synthétise ainsi les principaux phénomènes mis en jeu lors de la formation de la DEF :

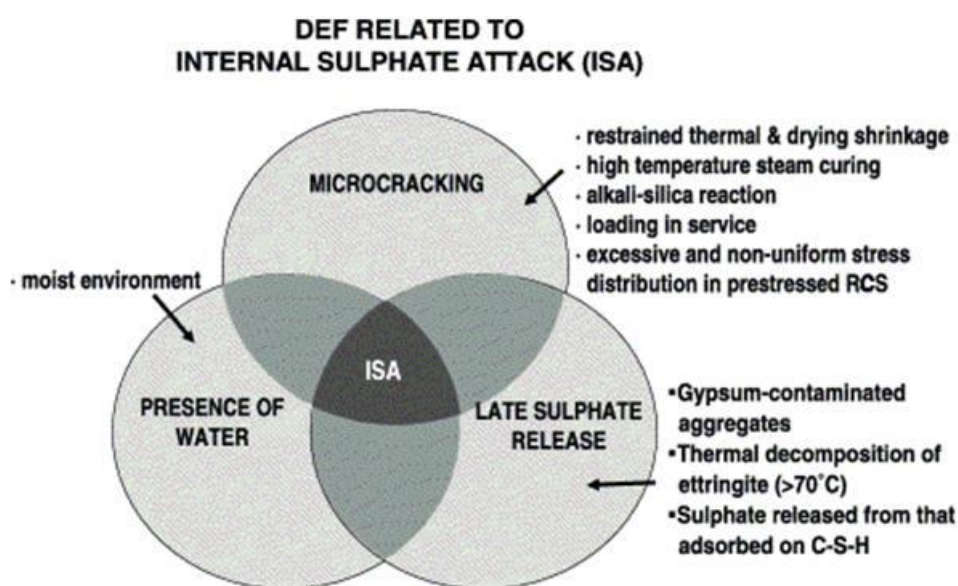


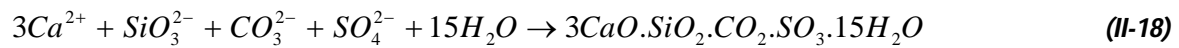
Figure II-9 : Représentation ternaire de la formation d'ettringite secondaire dans le cas d'attaque sulfatique interne (Collepari, 2003)

La multiplicité des paramètres influant ainsi que la complexité des réactions mises en jeu font que les mécanismes régissant cette formation sont encore mal connus.

La structure cristalline ainsi que les conséquences sur la durabilité du matériau sont proches de ceux de l'ettringite secondaire résultant d'une attaque externe.

c. La thaumasite

En présence d'un apport supplémentaire en sulfate, d'ions carbonate, de faibles températures ($< 15^{\circ}\text{C}$) ainsi que d'un pH supérieur à 10,5, la thaumasite peut se former dans la matrice cimentaire (*en notation chimique*) :



La phase sulfatée thaumasite n'est étudiée que depuis peu de temps du fait de sa similitude avec l'ettringite secondaire. Généralement, l'apport en sulfate a une provenance externe, comme par exemple les eaux des sols, tandis que l'ion carbonate a une provenance diverse. L'une des sources en carbonate est la calcite, résultant de la réaction entre le CO₂ atmosphérique et la portlandite du béton suivant la réaction (II-19) :



Les ions carbonate peuvent aussi provenir des granulats ainsi que de la dissolution du CO₂ atmosphérique.

Les ions silicate nécessaires à la formation de la thaumasite proviennent quand à eux de la déconstruction des C-S-H : la dégradation de ces hydrates est associée à une diminution de la capacité portante du matériau.

La formation de thaumasite est favorisée à des faibles températures, inférieure à 15°C voire même pour certains auteurs à 5°C (Skalny et al., 2002).

Cependant, la formation de thaumasite a été observée sur des structures alors que la température minimale n'a jamais été inférieure à 5°C sur les 10 dernières années. Diamond (2003) en conclut que la thaumasite a été formée avant cette période mais qu'elle est stable pour des températures élevées voire même qu'elle peut continuer à croître de manière extrêmement lente.

Pour finir, Zhou et al. (2006) s'interrogent sur l'influence du pH sur la formation de thaumasite. Ils concluent que même si sa formation est favorisée dans un milieu basique, les observations réalisées sur certaines structures contaminées montrent qu'elle peut se former en milieu acide.

La thaumasite a une phase structurale similaire à l'ettringite hormis le remplacement des ions $Al(OH)_6^{3-}$ par les ions $Si(OH)_6^{2-}$ ainsi que les groupes $(3SO_4^{2-} + 2H_2O)$, par les groupes $(2CO_3^{2-} + 2SO_4^{2-})$. En dépit d'une structure cristalline relativement identique, on peut distinguer la thaumasite de l'ettringite par une analyse aux rayons X (Crammond, 1985).

Irassar et al. (2005) ont observé la thaumasite au cours de leur étude (figure II-10) :

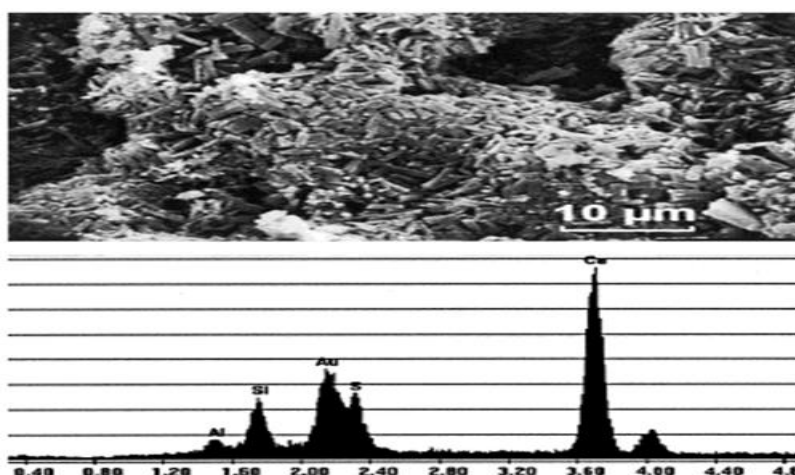


Figure II-10 : Image (MEB) et spectre EDS de thaumasite (Irassar et al., 2005)

La taille des pics pour la silice, le soufre, le calcium ainsi que l'aluminium permettent d'identifier la présence de thaumasite.

La structure cristalline (MEB) est proche de celle que l'on rencontre pour certaines formes d'ettringite

d. La phase U

Dosch et Zur Strassen (1967) ont découvert au cours de leurs études l'existence d'une phase AFm incorporant dans sa structure des ions Na^+ . Sa formule chimique approximative est $4CaO.0,9Al_2O_3.1,1SO_3.0,5Na_2O.16H_2O$. Elle possède une structure hexagonale ou pseudo-hexagonale. Les conditions environnementales nécessaires à la formation de cette phase sont atypiques : les premières études ont révélé un milieu riche en sulfate et fortement alcalin. C'est le cas par exemple pour les structures environnant les bassins d'évaporations des déchets radioactifs liquides. Une grande partie du sulfate de sodium utilisé peut être fixée par ces structures, les concentrations en Na_2SO_4 pouvant atteindre 250 g/L.

La figure II-11 (Dosch et Zur Strassen, 1967) récapitule les phases formées en fonction de l'alcalinité ainsi que de la concentration en aluminium :

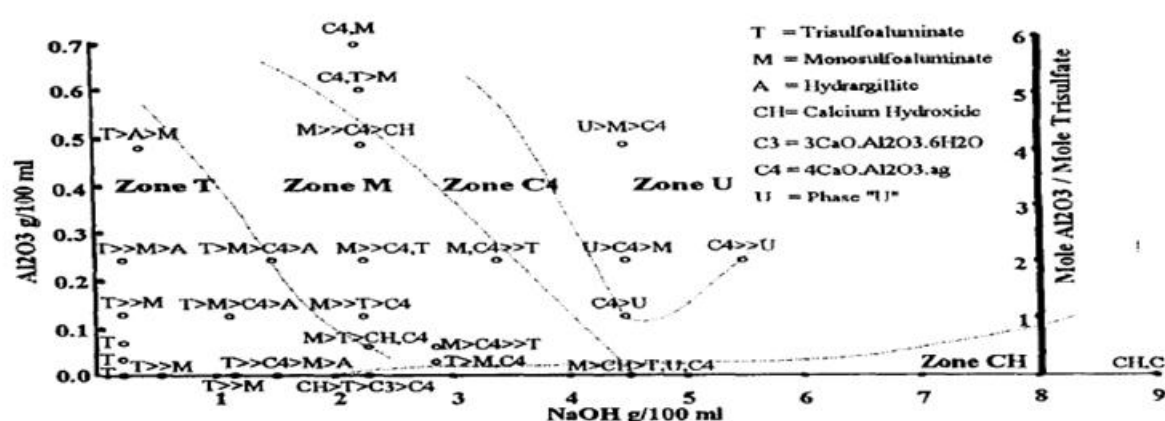


Figure II-11 : Les phases formées en fonction des concentrations en NaOH et Al_2O_3 (Dosch et Zur Strassen, 1967)

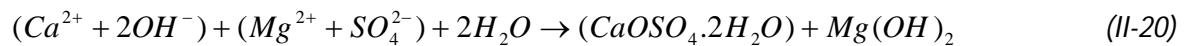
On constate qu'un large panel de produits est susceptible de se former lorsque l'on fait varier la concentration en $NaOH$ de 10 à 90 g/L et la concentration en Al_2O_3 de 1 à 7 g/L. 5 phases principales sont distinguées : la zone T (trisulfoaluminate), les zones C (hydroxyde et aluminat de calcium), la zone A (hydrargillite), la zone M (monosulfoaluminate) et enfin la zone ou phase U.

Cette étude conduit aux conclusions suivantes :

Tout d'abord, une concentration minimale en Al_2O_3 (environ 1.5 g/L) est nécessaire à la formation de la phase U. Ensuite, les phases formées (ettringite, MSA, phase U,...) sont fortement tributaires de la concentration en $NaOH$. Il semble tout à fait possible de former, à partir d'une phase existante, un nouveau produit plus stable thermodynamiquement dans le cadre d'une variation de l'alcalinité.

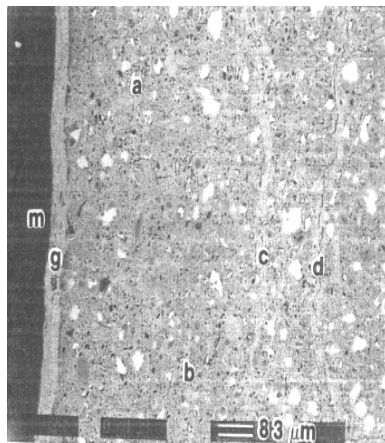
e. La brucite

La première étape de la réaction du sulfate de magnésium avec les hydrates du béton entraîne la formation de gypse secondaire ainsi que d'hydroxyde de magnésium (appelé aussi brucite). Ainsi, lors de la dissolution de la portlandite, les ions OH^- vont précipiter avec les ions Mg^{2+} :



Avec une solubilité de 0.01 g/L à 25° C, la brucite est un composé pratiquement insoluble.

Bonen and Cohen (1992) émettent l'hypothèse d'une formation en « double couche » (figure II-12):



Sur la gauche, on observe les surfaces continues « double couche » composées d'une couche dense et foncée de brucite (m) et en gris léger du gypse (g). D'autres couches intérieures de gypse sont présentes dans la pâte (a-d). Les couches a, c, d sont continues, tandis que la couche b est diluée et discontinue. Enfin, on observe d'autres veines de gypse disséminées dans la pâte.

Figure II-12 : Image (MEB) d'une pâte de ciment Portland en présence de sulfate de magnésium (Bonen and Cohen, 1992)

D'après les auteurs, la brucite serait le premier produit à apparaître, entraînant la précipitation du gypse. Il s'en suivrait un déplacement vers l'intérieur du matériau de la couche de brucite avec les conséquences sur les hydrates que nous verrons ultérieurement.

f. Les M-S-H

Les M-S-H résultent de la réaction entre les C-S-H décalcifiés du matériau et la solution agressive de sulfate de magnésium.

Au cours de cette attaque, les Mg^{2+} de la solution peuvent en partie ou totalement se substituer aux Ca^{2+} liés dans les C-S-H. Cette substitution est possible du fait de la similitude des propriétés des cations Ca^{2+} et Mg^{2+} (rayon ionique, charge électrique,...). Cependant, au pH fortement basique de la solution interstitielle (pH \approx 13), les C-S-H sont stables thermodynamiquement : en effet, Beddoe et Dorner (2005) définissent le pH de stabilité des C-S-H à 10,5. Dans le cas de l'attaque au sulfate de magnésium, l'abaissement du pH en deçà de cette valeur est attribué à la consommation des OH^- lors de la formation de la brucite.

Les phases hydratées vont tâcher de rétablir l'équilibre en libérant des hydroxydes de calcium provenant notamment des C-S-H. Les Mg^{2+} peuvent aisément se lier à ces hydrates pour former des M-S-H.

Brown (2000) a identifié la présence de M-S-H (figure II-13) au cours de son étude sur une structure ancienne :

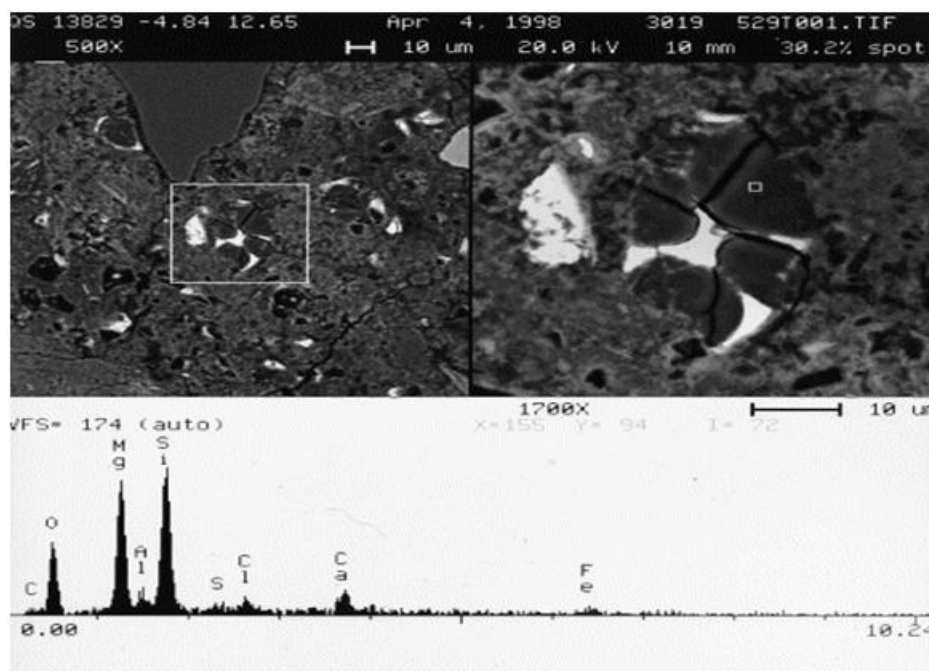


Figure II-13 : Image (MEB) et spectre EDS de M-S-H (Brown, 2000)

Le cliché de droite est un agrandissement de la zone centrale gauche. Sur l'analyse EDS, on constate que les 2 principales raies sont du magnésium ainsi que de la silice. Par contre, le calcium est très faiblement présent : ces observations permettent de confirmer la formation de M-S-H.

La caractéristique majeure de ces M-S-H en termes de durabilité est que l'on ne leur attribue aucune propriété liante.

5. ... Et leurs conséquences sur la durabilité du matériau

Nous venons de voir les différents produits susceptibles de se former au cours de l'attaque sulfatique. Leur apparition dans le matériau durci va modifier considérablement sa composition, affectant de ce fait sa durabilité. Le chapitre 5 est consacré à la présentation des conséquences, tant d'un point de vue mécanique que chimique, sur le matériau cimentaire de la formation de ces produits.

a. Le gypse

Le fait que la formation de gypse secondaire puisse conduire à des expansions du matériau est un point largement discuté dans la littérature. Voici les différents points de vue que l'on peut rencontrer :

i. Les auteurs réfutant le caractère expansif du gypse

Hansen (1966) expose des travaux menés sur des barres de mortier de C_3S et de C_2S . La formation d'ettringite secondaire nécessitant la présence de phases aluminées dans le matériau, leur absence de ces compositions permet d'exclure la formation d'une telle phase. Après 22 ans en contact avec une solution de sulfate de sodium, les expansions observées sont quasi-nulles.

Selon l'auteur, le gypse formé dans la solution poreuse ne peut pas entraîner de contraintes internes suffisantes pour endommager le matériau. De plus, il attribue les expansions observées par d'autres chercheurs à des pressions hydrauliques (eau contenue dans la solution interstitielle) et non à des pressions de cristallisation.

Mather (1996) approuve cette théorie et poursuit en affirmant que la formation de gypse a lieu dans la solution sursaturée et qu'il s'agit d'un processus d'évaporations et de précipitations successives : il en conclut que le caractère expansif du gypse secondaire n'est donc pas acceptable.

ii. Les auteurs affirmant le caractère expansif du gypse

Nielsen (1966) réalisa une étude sur pâtes de ciment exposées à une solution sulfatique pendant 2 mois. La teneur en C_3A de ces compositions n'est pas connue. Diverses analyses de la microstructure montrent que, quantitativement, le gypse est nettement plus abondant que l'ettringite. De plus, le peu d'ettringite formé dans les fissures semble s'être formé après le gypse : il attribue donc ces dégradations à l'expansion du gypse.

Bonen and Sarkar (1993) ont observé la substitution de la portlandite par le gypse au niveau de l'interface granulats-pâte. Ils notent des dépôts de gypse supérieurs à 50 μm dans cette zone. Selon eux, les pressions de cristallisation du gypse produisent des forces de tension qui aboutissent à la fissuration du matériau.

Cette hypothèse est donc en opposition avec celle formulée par Hansen.

El-Hachem et al. (2009) ont réalisé des essais accélérés d'attaque sulfatique sur des barres de mortiers et pour des concentrations en Na_2SO_4 variables (3, 10 ou 30 g/L). Ils observent essentiellement la formation de gypse secondaire et attribuent donc un caractère expansif et délétère à ce produit.

D'un point de vue thermodynamique, Ping et Beaudoin (1992) mettent en avant le fait que deux conditions sont nécessaires à l'apparition de pression de cristallisation : un accroissement du cristal en milieu confiné ainsi qu'une activité de production supérieure à la solubilisation de ces produits. Ainsi, il semble que ces deux critères peuvent être envisagés dans certaines conditions comme par exemple en présence d'une forte quantité de gypse (Nikitina et al., 1978).

Tian et Cohen (2000) ont étudié l'attaque sulfatique de pâtes et de mortiers de C_2S et de C_3S en immersion dans des solutions de sulfate de sodium (Na_2SO_4).

La figure (II-14) présente les résultats d'expansion obtenus en fonction du temps pour des pâtes de C_3S .

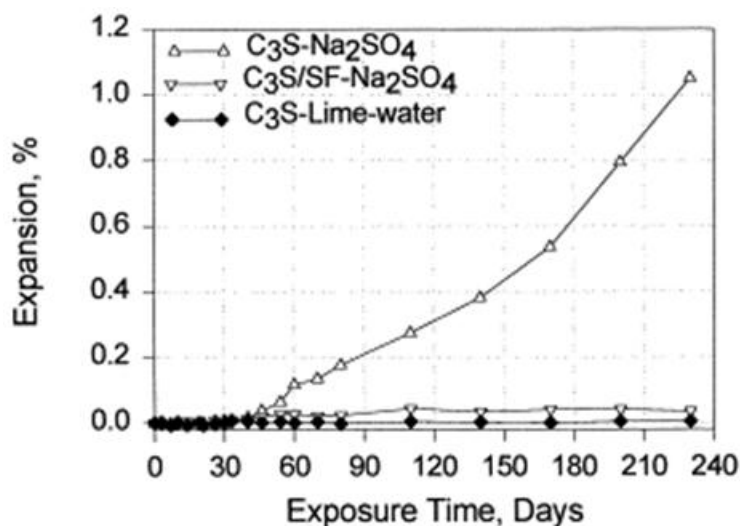


Figure II-14 : Expansion du C_3S avec ou sans fumée de silice dans une solution de Na_2SO_4
(Tian et Cohen, 2000)

Les expansions sur les pâtes de C_3S en présence de Na_2SO_4 sont supérieures à 1% à 240 jours alors qu'elles sont quasiment nulles pour les pâtes de C_3S immergées dans l'eau ainsi que celles incorporant de la fumée de silice. En l'absence d'aluminat tricalcique initialement dans les échantillons, les auteurs ont attribué ces expansions à la formation de gypse secondaire.

iii. Les auteurs modérant l'action du gypse

Gonzalez et Irassar (1997) ont réalisé des essais d'immersion à partir de mortiers à faible teneur en C_3A (soit une série avec 0% de C_3A et une 2^{ème} avec 1%). Dès 90 jours, ils observent des expansions non négligeables. Des analyses DRX ont révélé la présence de gypse à cette échéance, l'ettringite n'étant observée qu'à 360 jours.

Cependant, les auteurs relativisent l'influence des pressions de cristallisation du gypse sur l'expansion : selon eux, la formation de gypse n'est pas l'origine principale des expansions. Elle participe néanmoins, de par son aspect localisé, à la formation d'ettringite secondaire expansive : le gypse secondaire est perçu comme un catalyseur des expansions ultérieures.

Ces différents exemples montrent bien toute la complexité des mécanismes de formation du gypse secondaire.

b. L'ettringite secondaire

Dans la majeure partie des attaques sulfatiques, les expansions observées sont attribuées à la formation d'ettringite secondaire.

Cependant, la croissance de l'ettringite n'aboutit pas toujours à l'expansion du matériau : de nombreux facteurs vont affecter le comportement macroscopique de l'élément, comme la composition du ciment ainsi que l'état de rigidité du matériau, la quantité de sulfate participant aux réactions, le type d'interactions, la température, ...

Plusieurs hypothèses sont proposées pour expliquer les expansions macroscopiques observées dans le cadre de formation d'ettringite secondaire :

i. Gonflement induit par la croissance de l'ettringite par voie topochemique

Cette hypothèse illustrée par la figure II-15 et développée par Lafuma (1930) est la plus ancienne.

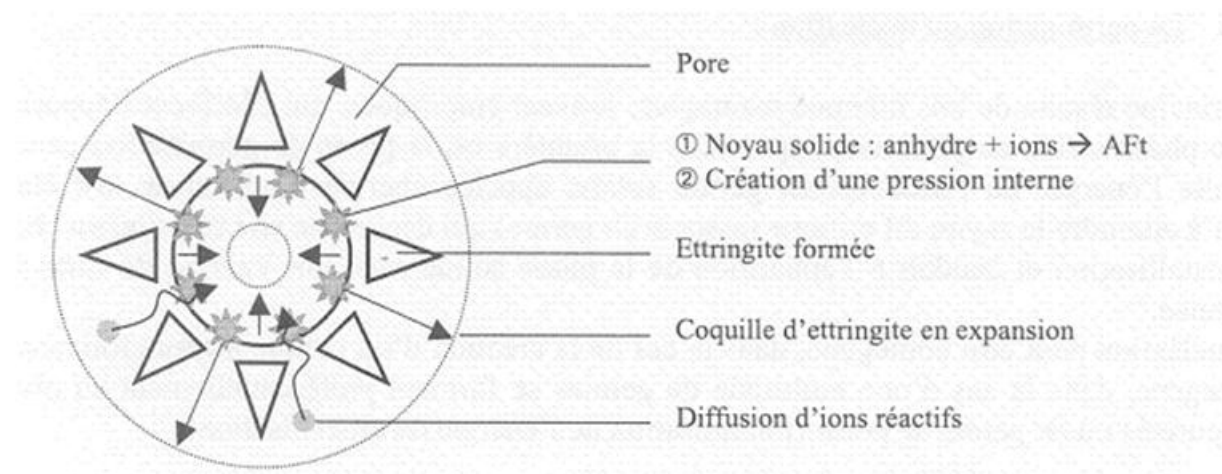


Figure II-15 : Schéma de croissance de l'ettringite par voie topochemique (Planel, 2002)

La réaction entre l'aluminate tricalcique (C_3A) et les ions SO_4^{2-} présents dans la solution entraîne la formation de cristaux d'ettringite à la surface des grains anhydres. Cette formation étant localisée, les ions réactants peuvent diffuser au travers des interstices jusqu'à la surface des grains. La poursuite de la croissance de l'ettringite s'effectue au cœur de l'ettringite initialement formée, déplaçant les cristaux vers les parois du pore. Lorsque les cristaux sont en contact avec la paroi du pore, ils peuvent engendrer des pressions allant jusqu'à 120 MPa.

ii. Gonflement induit par les pressions de cristallisation de l'ettringite

Cette hypothèse se différencie de la précédente par le fait que les mécanismes de solubilisation-précipitation s'effectuent à la surface de l'ettringite et non en son cœur. De plus, par ce mécanisme, on ne considère plus la croissance localisée de cristaux mais plutôt une croissance homogène à la surface du grain anhydre (figure II-16) :

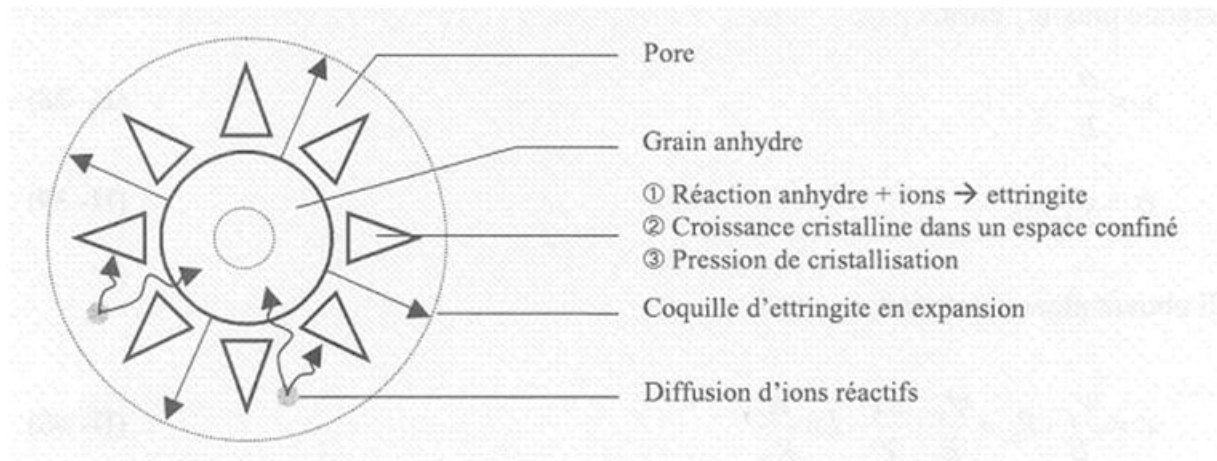


Figure II-16 : Schéma de croissance de l'ettringite par solubilisation – précipitation – cristallisation dans un espace confiné (Planel, 2002)

L'importance de l'expansion résulte majoritairement dans l'activité des ions présents dans la solution interstitielle. L'activité ionique, en plus de considérer la concentration de l'espèce, prend en compte l'effet des interactions d'ordre électrostatique dues aux autres espèces présentes en solution sur la potentialité de réactivité de l'espèce ionique considérée en minorant la concentration par un coefficient correcteur γ .

Une définition de la pression de cristallisation a été donnée par Ping et Beaudoin (1992):

$$P_c = \frac{RT}{V} \cdot \ln \left(\frac{K}{K_s} \right) \quad (II-21)$$

Avec P_c = pression de cristallisation de l'ettringite, R = constante des gaz parfaits, T = température (en K), V = volume molaire de l'ettringite, K = produit de réaction de la solution interstitielle et K_s = produit de solubilité de l'ettringite.

On retrouve le rôle essentiel de l'activité ionique K : une augmentation de l'activité, engendrée par une augmentation de la concentration en solution des réactants (sulfates et aluminates), implique une pression de cristallisation plus importante.

L'autre terme influant directement sur la pression de cristallisation est le produit de solubilité K_s . La valeur de ce terme est elle-même dépendante de la teneur en chaux solubilisée ($Ca(OH)_2$). Duval et Hornain (1992) relatent ainsi le rôle majeur de la chaux sur l'activité de formation de l'ettringite : dans une solution de CaO à 0,056 g/L, on dissout 0,255 g d'ettringite contre 0,002 g seulement quand on a une solution à 1,08 g/L en CaO.

Finalement, lorsque la pression de cristallisation est supérieure à la résistance en compression du béton, ce dernier va se fissurer.

iii. Gonflement lié au caractère colloïdal de l'ettringite

Cette hypothèse proposée par Mehta (1973) suggère que les contraintes de fissuration sont dues aux forces de répulsion entre l'ettringite formée et les molécules d'eau environnantes : en effet, la répulsion électrostatique est provoquée par adsorption des molécules d'eau polaires par les particules colloïdales d'ettringite.

Le processus global est le même que pour l'hypothèse de cristallisation soit dissolution/précipitation dans un espace confiné et en présence de chaux.

Ces trois mécanismes étant intimement liés, il est plausible que leurs interventions soient couplées lors de la formation de l'ettringite secondaire.

c. La thaumasite

On a vu auparavant que certains C-S-H ainsi que la portlandite vont être consommés au cours de la formation de thaumasite. Cette réaction est souvent accompagnée de formation de gypse secondaire et, en présence de magnésium, de brucite (Zhou et al., 2006). Les ions silicate nécessaires à la formation de thaumasite proviennent majoritairement de la décohesion des C-S-H. Ces hydrates confèrent à eux seuls leurs propriétés mécaniques au béton durci. Les conséquences sur la durabilité du matériau de leur déconstruction seront traitées par la suite.

d. La phase U

Li et al. (1996) ont constaté de sévères dégradations associées à la présence de la phase U. Ils proposent deux types de mécanismes distincts pour expliquer ces dégradations :

i. La formation secondaire de la phase U

Comme pour l'ettringite secondaire, la formation de la phase U secondaire dans le matériau « rigidifié » peut entraîner des expansions du matériau. Cette formation tardive peut résulter d'un apport externe important en Na_2SO_4 . Les auteurs ont effectivement détecté par analyse DRX cette formation secondaire liée à l'immersion du matériau dans la solution de Na_2SO_4 .

ii. La transformation de la phase U en ettringite secondaire

On a vu précédemment, à partir du diagramme thermodynamique des phases (cf. figure II-11), qu'une variation d'un réactant pouvait entraîner la formation d'une nouvelle phase plus stable (au détriment d'une autre). Ainsi, une diminution de l'alcalinité au sein du matériau peut transformer progressivement la phase U en ettringite secondaire : $\text{U} \rightarrow \text{C}_4\text{AH}_{13} \rightarrow \text{AFm} \rightarrow \text{AFt}$. Cette diminution de l'alcalinité peut être due par exemple à la lixiviation du matériau par de l'eau percolante. Les produits intermédiaires ne sont généralement pas considérés comme néfastes vis-à-vis de la durabilité du matériau. Par contre, nous avons vu précédemment que la formation d'ettringite secondaire dans le matériau rigidifié amène des contraintes aboutissant à la fissuration.

La formation de la phase U va engendrer des dégradations sévères, avec des cinétiques nettement plus importantes que dans le cadre d'une attaque sulfatique « courante ».

Il faut cependant noter que la formation de la phase U nécessite des conditions drastiques, rendant de ce fait ce phénomène exceptionnel.

e. La brucite

Du fait de sa faible solubilité, la brucite va précipiter très rapidement dès lors que les ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} vont être en quantité suffisante dans la solution.

La brucite va se former là où la portlandite est lixiviée, soit à la surface des pores. L'obstruction de ces derniers va entraîner une diminution de la perméabilité.

Turker et al. (1997) ont effectué des essais d'immersion sur mortiers en présence de solution de sulfate de magnésium. Ils ont effectivement observé une diminution de l'absorption capillaire en eau sur les 90 premiers jours de l'essai.

Cette diminution de la perméabilité va limiter la diffusion de l'agent agressif (l'ion SO_4^{2-}) à travers la peau du béton. De ce fait, ils n'observent quasiment pas de variation de résistances en compression sur ces premiers jours (figure II-17).

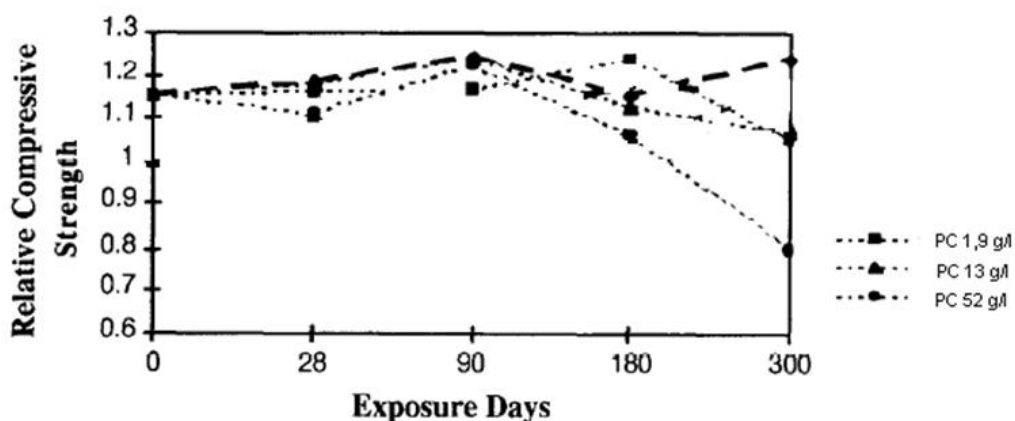


Figure II-17 : Evolution de la résistance relative en compression pour l'attaque au sulfate de magnésium sur des mortiers immergés (Turker et al., 1997)

Par contre, du fait de la très faible solubilité de la brucite dans l'eau, cette phase est en équilibre à des pH faibles (Dehwash, 2007). En effet, la consommation des hydroxydes de calcium « libres » va entraîner la diminution du pH. Les conséquences de cette diminution seront développées par la suite.

f. Les M-S-H

Selon Turker et al. (1997), l'attaque au sulfate de magnésium peut être décomposée en 3 étapes :

Dans la première phase, l'impact sur la durabilité est délicat à observer, l'accroissement de la concentration en sulfate n'augmentant pas les dégradations du matériau.

En effet, on a vu que la formation de brucite diminuait dans un premier temps la perméabilité, ralentissant la pénétration de l'agent agressif à travers la peau du béton. Cependant, la formation de brucite amorce une acidification du milieu. Selon les auteurs, cette période dure environ 90 jours.

La deuxième période est marquée par un amorçage des dégradations : on observe une diminution des propriétés physiques et mécaniques du matériau.

Cela s'explique par la décohésion des C-S-H. En effet, la brucite peut se former tant que les réactants sont disponibles en solution. Ainsi, le pH de la solution interstitielle diminue rapidement jusqu'à atteindre la valeur d'instabilité des C-S-H ($\text{pH} < 10,5$). En deçà de cette valeur, la décalcification des C-S-H est amorcée. De plus, les hydroxydes ainsi libérés vont être consommés tant que des ions Mg^{2+} seront disponibles.

Du fait de leurs similitudes avec les ions Ca^{2+} , les ions Mg^{2+} présents en solution sont susceptibles de réagir partiellement ou totalement avec ces C-S-H endommagés : ils formeront alors un composé complexe appelé M-S-H. Nous avons vu que ce composé n'a pas de propriété liante.

La troisième étape réside dans une accélération des phénomènes pouvant aboutir dans les cas les plus sévères à une déstructuration des C-S-H.

Voici les résultats obtenus (figure II-18) par Al-Amoudi et al. (1995) sur des mortiers de CEM-I immergés en présence de Na_2SO_4 et $MgSO_4$.

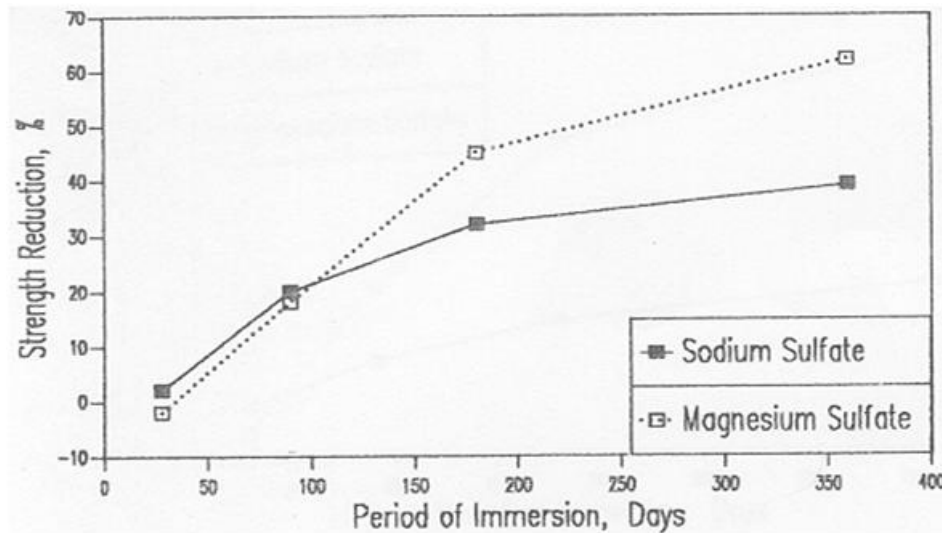


Figure II-18 : Réduction de la résistance en compression pour des mortiers de ciment (type I) et $E/C = 0,5$ (Al-Amoudi et al., 1995)

On constate que dans le cas du sulfate de magnésium, la perte de résistance en compression à 365 jours est de l'ordre de 60 %, contre 40 % pour le sulfate de sodium.

La majorité des auteurs s'accordent à dire que l'attaque au sulfate de magnésium est la plus délétère pour le matériau (Ping and Beaudoin (1992), Al-Amoudi et al. (1995), ...) en raison de la formation des M-S-H.

Les réactions sulfatiques ayant été présentées ainsi que les différents produits formés et leurs conséquences sur la durabilité du matériau cimentaire. Nous nous proposons d'analyser maintenant successivement l'influence des paramètres de formulation du béton (composition du ciment, additions minérales, rapport E/C) puis l'influence de paramètres d'essai qualifiés de « contrôlables » tels que le cation associé à l'ion sulfate (Mg^{2+} , Na^+ , ...), la concentration en sulfates et enfin la température.

6. Influence des paramètres intrinsèques du matériau

Le terme « paramètres intrinsèques » désigne les paramètres sur lesquels il est impossible d'influer une fois la structure bâtie, il s'agit des paramètres de formulation.

a. La composition du ciment

Les propriétés de durabilité ainsi que les hydrates formés dans le béton résultent de l'hydratation des grains anhydres de C_3S et de C_3A (et dans une moindre mesure des C_2S et C_4AF). Nous proposons donc d'étudier si la variation de l'un de ces composants a une influence sur le comportement du matériau vis-à-vis de l'attaque sulfatique.

i. La teneur en C_3A

Dans le cas d'une attaque par une solution de sulfate de sodium, nous savons (cf. II. A. 3. a.) que les aluminates de calcium réagissent avec le gypse secondaire pour former de l'ettringite secondaire suivant l'équation (II-22) :



Les principales dégradations de cette attaque sont attribuées aux expansions résultant de la formation de cette ettringite secondaire.

Sahmaran et al. (2007) ont mesuré l'expansion de deux éprouvettes de mortiers immergées dans une solution à 50 g/L de Na_2SO_4 pendant 8 semaines (figure II-19) :

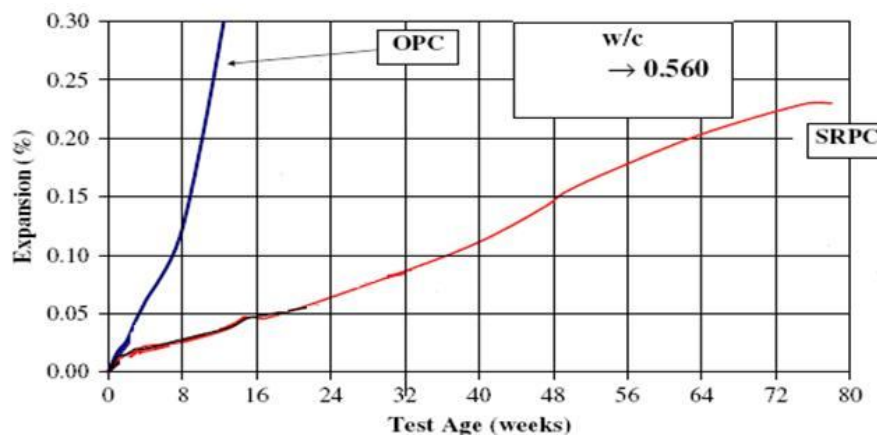


Figure II-19 : Expansions d'éprouvettes mortiers de rapport $w/c = 0,56$ (OPC et SRPC) immergées dans Na_2SO_4 (Sahmaran et al., 2007)

Le terme OPC (Ordinary Portland Cement) désigne un ciment Portland de type CEM I tandis que le terme SRPC (Sulfate Resistance Portland Cement) désigne un ciment à faible teneur en C_3A .

On constate que les éprouvettes de mortiers réalisées avec du ciment courant (OPC) présentent des expansions nettement plus importantes que celles utilisant du ciment résistant aux sulfates (SRPC) (par exemple à 8 semaines, 0,12% contre 0,03%). La faible teneur en C_3A du ciment SRPC limite la production d'ettringite secondaire. Cette constatation soutient l'hypothèse énoncée précédemment

selon laquelle la formation d'ettringite secondaire est la principale responsable des expansions dans le matériau durci.

Afin de limiter la formation d'ettringite secondaire pour les constructions en milieux agressifs, la réglementation française NF P15-317 (AFNOR, 2006) préconise les ciments PM (prise mer). La norme NF P15-319 (AFNOR, 2006) propose quant à elle des recommandations pour la réalisation des ouvrages soumis à l'attaque sulfatique.

ii. La teneur en C_3S du ciment

Les C_3S , avec les C_2S , vont en s'hydratant former les principaux hydrates du béton (les C-S-H et la Portlandite). Les rendements de ces réactions d'hydratation sont, dans les conditions stœchiométriques, 1 mole de C-S-H pour 3 moles de Portlandite avec les C_3S alors qu'ils ne sont que de 1 mole de C-S-H pour 1 mole de Portlandite avec les C_2S .

De plus, les cinétiques d'hydratations des C_2S sont nettement plus faibles que celles des C_3S .

Dans le cas de l'attaque au sulfate de sodium, la portlandite a un rôle majeur : en plus de l'augmentation de la porosité qu'elle engendre au cours de sa lixiviation, elle participe à la formation du gypse secondaire, produit intermédiaire nécessaire à la formation d'ettringite secondaire expansive.

Ainsi, Irassar et al. (2000) observent des expansions nettement inférieures (d'un rapport de 10) avec des barres de mortiers contenant peu de C_3A et de C_3S par rapport aux expansions obtenues à partir d'un matériau contenant peu de C_3A mais beaucoup de C_3S .

La figure II-20 présente les résultats obtenus lors d'une étude antérieure par cette équipe (Gonzalez and Irassar, 1997). Les auteurs ont mesuré l'expansion de barres de mortiers de type V contenant peu de C_3A et une teneur variable en C_3S (40 ou 74 %) immergées dans une solution de Na_2SO_4 .

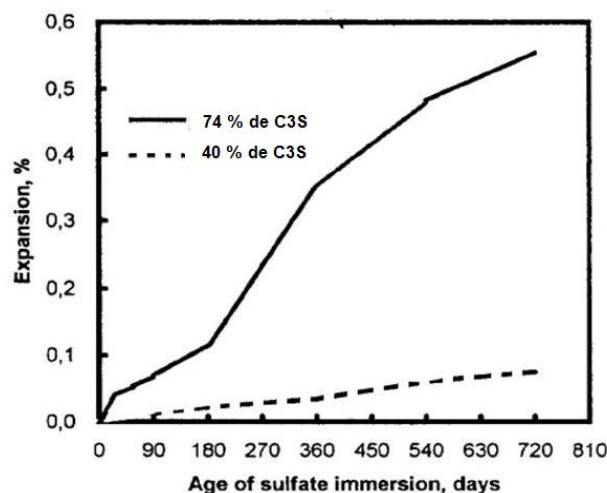


Figure II-20 : Expansions de mortiers de type V à différentes teneurs en C_3S immergés dans Na_2SO_4 (Gonzalez and Irassar, 1997)

L'expansion à 18 mois est de 0.5% pour le mortier à forte teneur en C_3S (74 %), alors que l'on atteint à peine 0.1% pour l'autre mortier contenant 40 % en C_3S à cette même échéance.

Les auteurs constatent malgré la faible teneur en C_3A la formation d'ettringite secondaire : ils en déduisent que cette formation s'effectue à partir des C_4AF .

Selon eux, la disponibilité accrue en portlandite fournie par l'hydratation des C_3S entraîne une formation importante en gypse secondaire au cours de l'attaque. Ce dernier, par son dépôt localisé, favorise les expansions du matériau induites par la formation d'ettringite secondaire.

b. Les additions minérales

Les additions minérales sont introduites dans une composition « traditionnelle » du béton afin d'en améliorer ces propriétés mécaniques et/ou alors dans le but d'en réduire le coût de production. L'utilisation de ces ajouts minéraux étant relativement récente (comparativement à la durée de vie d'une structure BA), nous aurions pu limiter notre étude à un matériau cimentaire sans ajout. Cependant, ces additions minérales étant de plus en plus souvent incorporées dans une composition de béton, nous avons étudié l'influence de ces dernières lors d'une attaque sulfatique. Nous distinguons quatre additions minérales : la fumée de silice (FS), les cendres volantes (CV), le laitier ainsi que les additions inertes de type fillers calcaires.

i. La fumée de silice

La fumée de silice est une addition minérale à caractère pouzzolanique : elle réagit avec la portlandite pour former des C-S-H. Elle est utilisée principalement pour augmenter de manière significative les propriétés mécaniques des ouvrages d'art (on parle alors de béton à hautes et très hautes performances).

De part leur très faible dimension, les particules de fumée de silice vont avoir de surcroît un effet « filler » : elles vont diminuer la porosité ainsi que le gradient E/C au niveau de l'interface pâte – granulat.

Ces deux propriétés vont avoir une influence notable dans le cas de l'attaque sulfatique : la diminution de la portlandite accessible diminue la formation d'ettringite expansive dans le cadre de l'attaque au Na_2SO_4 , tandis que la réduction de la porosité entraîne une diminution de la diffusion des SO_4^{2-} . Ces deux phénomènes entraînent une atténuation de l'attaque sulfatique.

Cohen and Bentur (1988) ont étudié la durabilité d'éprouvettes prismatiques de pâte de ciment avec ou sans fumée de silice immergées dans des solutions de Na_2SO_4 ou $MgSO_4$ (figure II-21) :

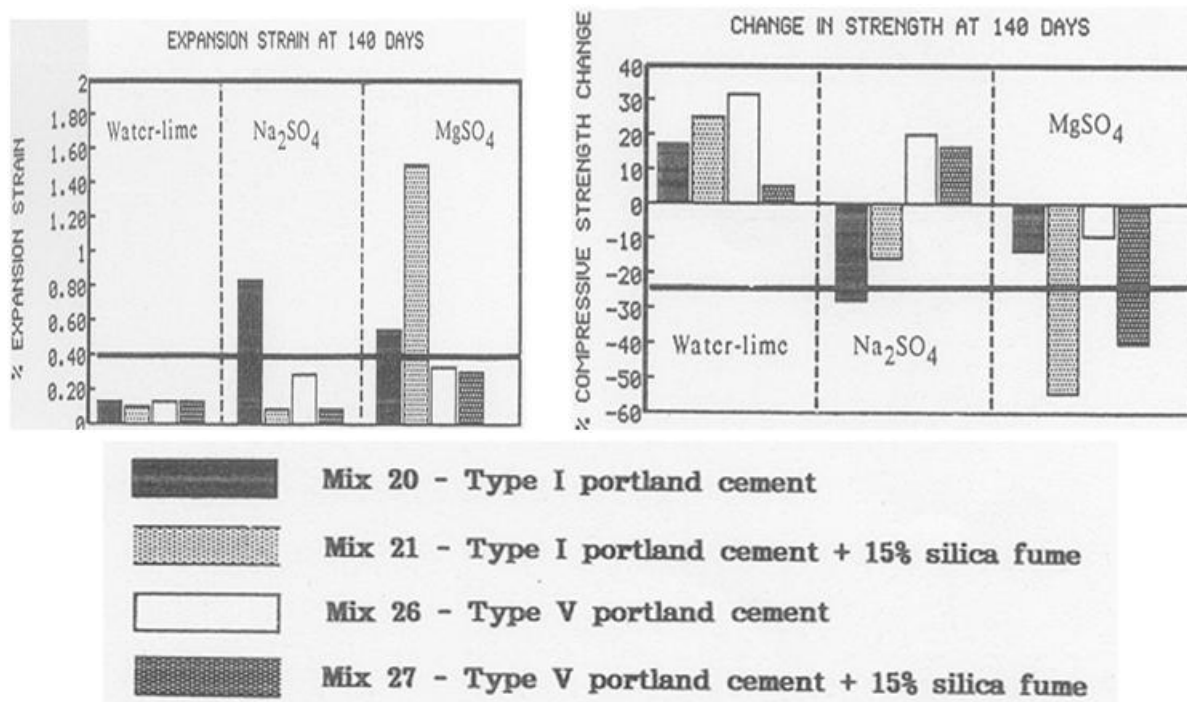


Figure II-21 : Expansions et variations de résistance mécanique d'éprouvettes de pâte de ciment après 140 jours d'exposition au Na_2SO_4 ou au MgSO_4 (Cohen and Bentur, 1988)

L'objet de ce paragraphe étant l'étude de l'influence de l'ajout de fumée de silice dans un béton sur l'attaque sulfatique, nous nous intéresserons principalement aux résultats obtenus à partir des compositions à base de ciment de type I.

Si l'on observe tout d'abord le cas des pâtes immergées dans une solution de Na_2SO_4 , on constate que les expansions obtenues sont bien en accord avec les prédictions : elles sont nettement plus faibles avec le matériau incorporant de la fumée de silice. Les variations de la résistance en compression vont sensiblement dans le même sens.

Concernant les pâtes immergées dans une solution de MgSO_4 , on observe des expansions de plus de 1.5 % avec le mélange de type I contenant des fumées de silice. Les auteurs expliquent ce comportement par le fait que la diminution de la portlandite disponible conduit à une diminution de la quantité de brucite formée. Dans ce cas, les seuls produits formés sont du gypse secondaire et de l'ettringite secondaire, d'où les variations dimensionnelles élevées et les chutes de résistance du matériau.

Au-delà de l'influence de la fumée de silice sur l'attaque sulfatique, cette étude illustre bien la différence dans le comportement physico-chimique du matériau suivant le cation associé au sulfate. Cet aspect sera plus amplement décrit par la suite.

ii. Les cendres volantes

Les cendres volantes ont elles aussi un effet pouzzolanique. Cependant, l'effet est moindre que dans le cas de la fumée de silice et dépend de nombreux paramètres comme la provenance des cendres ou les méthodes de combustion.

Al-Amoudi et al. (1995) ont réalisé des études sur des mortiers, contenant ou non des cendres volantes, exposés à une solution de Na_2SO_4 ou de MgSO_4 pendant 400 jours (figure II-22):

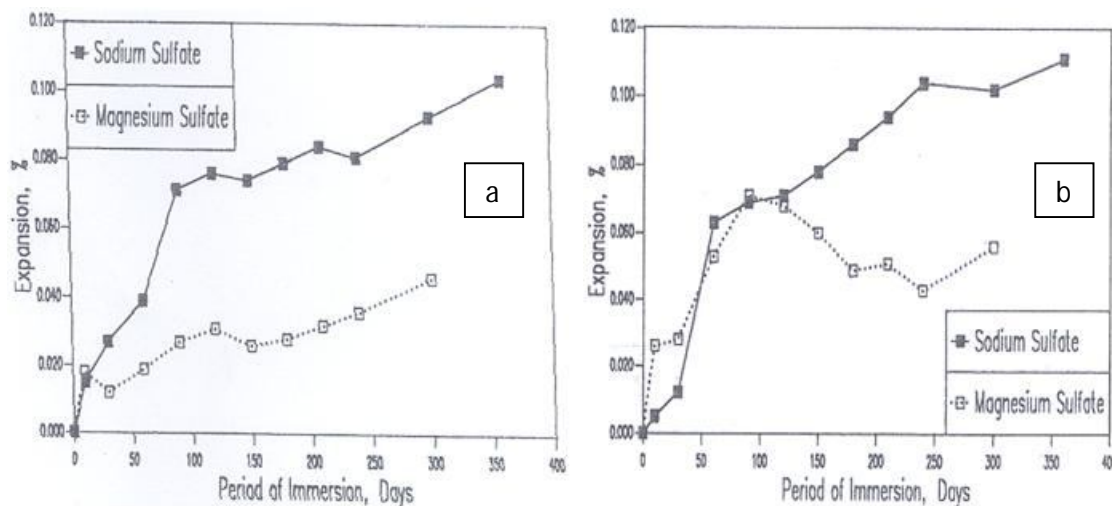


Figure II-22 : Expansions d'un mortier de type 1 sans (a) et avec cendres volantes (b) immergé dans une solution de Na_2SO_4 ou MgSO_4 (Al-Amoudi et al., 1995)

La présence des cendres volantes dans ces matériaux semble n'avoir que très peu d'influence sur leur comportement vis-à-vis de l'attaque sulfatique, et ceci quel que soit le cation associé (Na^+ ou Mg^{2+}). Ces résultats sont cependant spécifiques au type de cendre utilisé, ils doivent donc être considérés avec prudence.

iii. Les laitiers

Les laitiers de haut fourneau sont des résidus de l'industrie sidérurgique. Ils sont issus du refroidissement rapide de la scorie fondue provenant de la fusion du minerai de fer.

Ce matériau présente des caractéristiques hydrauliques latentes : les alcalins présents dans le béton peuvent activer ce matériau, lui conférant ainsi des propriétés liantes. Ces réactions vont consommer la portlandite du matériau.

Nehdi and Hayek (2005) ont étudié l'influence de l'ajout des laitiers sur les variations dimensionnelles d'éprouvettes de mortiers prismatiques immergées dans une solution de Na_2SO_4 ainsi que de MgSO_4 pendant 9 mois (figure II-23) :

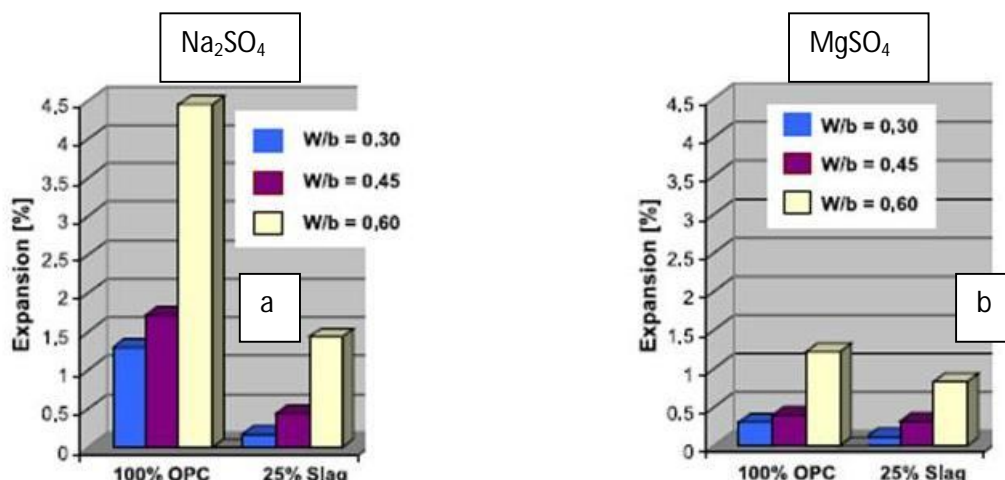


Figure II-23 : Expansions d'éprouvettes prismatiques de mortiers après 9 mois dans Na_2SO_4 (a) et dans MgSO_4 (b) (Nehdi and Hayek, 2005)

Les résultats obtenus sont en accord avec les propriétés des laitiers : ainsi, pour la solution de Na_2SO_4 , les mortiers réalisés avec une substitution en ciment de 25% par des laitiers présentent des expansions nettement plus faibles. Cela s'explique par le fait que la réaction d'activation des laitiers va consommer la portlandite, hydrate essentiel à la formation d'ettringite secondaire expansive.

Concernant la solution de MgSO_4 , l'influence des laitiers est nettement moins perceptible. Les expansions sont faibles pour les deux mortiers (avec ou sans ajout de laitiers) : le produit formé doit être majoritairement du gypse secondaire dont le caractère expansif est controversé.

iv. Les fillers calcaires

La notation « filler » regroupe les granulats dont le diamètre n'excède pas 0,09 mm. Les fillers calcaires sont issus du broyage des roches naturelles calcaires comme la calcite ou la dolomite. Ces particules étant plus petites que les grains de ciment, elles vont optimiser l'arrangement granulaire, diminuant ainsi la porosité à l'état durci.

Par contre, la présence de carbonate (dont la teneur varie en fonction de l'origine des roches) peut favoriser la formation de thaumasite au cours de l'attaque sulfatique sous certaines conditions. Ainsi, Gonzalez and Irassar (1998) concluent que, dans le cas de l'attaque sulfatique, l'addition de fillers calcaires peut avoir un rôle inhibiteur ou bien au contraire accélérateur en fonction de divers paramètres comme les conditions expérimentales, les compositions de ces additions ainsi que leur taux de substitution au liant.

c. Le rapport E/L

Pour une formulation donnée, il va correspondre un rapport Eau/Liant optimal permettant l'hydratation complète des grains anhydres. Ainsi, selon le modèle de Powers (1947), cette valeur du

E/L est 0,42. Au-delà de ce seuil, un apport supplémentaire en eau augmentera la porosité capillaire du matériau : cela va avoir pour conséquences une meilleure diffusivité de l'espèce agressive laissant présager une attaque plus sévère.

Nehdi and Hayek (2005) s'intéressent à l'influence de ce rapport E/C sur l'expansion d'éprouvettes en mortier au cours de l'attaque sulfatique (figure II-24) :

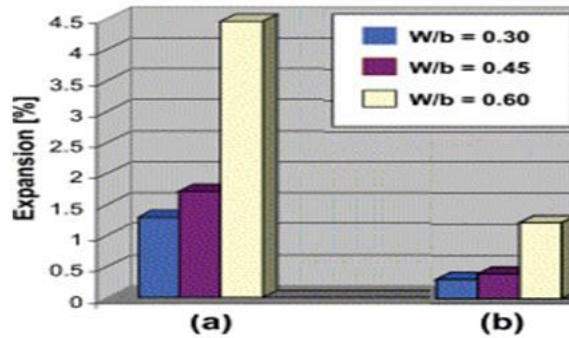


Figure II-24 : Expansions après 9 mois d'immersion dans (a) une solution de Na_2SO_4 et (b) dans une solution de MgSO_4 . (Nehdi and Hayek 2005)

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux que l'on pouvait pressentir : quel que soit le cation associé (Na^+ ou Mg^{2+}), l'augmentation du rapport E/C entraîne une augmentation des expansions. L'expansion d'éprouvettes de mortiers est ainsi multipliée par 4.5 lorsque le E/L augmente de 0.3 à 0.6 dans une solution de Na_2SO_4 et multipliée par 6 dans une solution de MgSO_4 . Notons cependant que les expansions sont 3 fois plus élevées avec une solution de Na_2SO_4 qu'avec une solution de MgSO_4 pour un rapport E/L équivalent.

7. L'influence des paramètres contrôlables

La notion de paramètres contrôlables n'est à considérer que dans le cas bien spécifié de notre problématique. Ainsi, nous envisageons une attaque maîtrisée par un agent agressif sur une structure existante et ancienne. Nous pourrions ainsi influencer sur la sévérité de cette attaque par l'optimisation des paramètres inhérents à l'environnement.

Nous analyserons successivement l'influence du cation associé à l'ion sulfate, celle de la concentration en SO_4^{2-} et enfin celle de la température sur la sévérité de l'attaque sulfatique.

a. Le cation associé à l'ion sulfate

Nous avons montré dans les chapitres précédents que les mécanismes d'attaque ainsi que les produits formés dépendent fortement du cation associé. Ainsi, nous pouvons regrouper deux catégories de cations en fonction du type de l'attaque :

- les cations Mg^{2+} , NH_4^+ et H^+ vont entraîner une attaque de type « acide », déstabilisant les principaux hydrates comme les C-S-H. Dans le cas du Mg^{2+} , cette instabilité va être accentuée du fait de la double action de ce cation.
- les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vont entraîner au cours de l'attaque la formation de produit délétères comme l'ettringite secondaire expansive.

La majorité des études traitant de l'attaque sulfatique oppose le sulfate de sodium (Na_2SO_4) au sulfate de magnésium ($MgSO_4$) : le sulfate de magnésium est largement étudié du fait de sa forte présence dans le milieu naturel (eau de mer). Le sulfate de sodium est quant à lui le plus délétère de sa catégorie ; en effet, du fait de leur faible solubilité, le sulfate de potassium (K_2SO_4) ainsi que le sulfate de calcium ($CaSO_4$) vont avoir des mécanismes d'attaques similaires à Na_2SO_4 , avec cependant des cinétiques de formations nettement plus lentes.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à l'influence du cation NH_4^+ et H^+ dans le cas de l'attaque sulfatique acide. Nous envisagerons par la suite l'attaque sulfatique lorsqu'elle est associée à Mg^{2+} et Na^+ .

i. Cas de l'attaque sulfatique avec NH_4^+ et H^+

La principale conséquence découlant de l'attaque acide est la décalcification des hydrates du béton, essentiellement la portlandite et les C-S-H. En effet, du fait de sa forte solubilité, la portlandite est dissoute rapidement au contact de la solution agressive, la décalcification des C-S-H ne débute que lorsque la portlandite est inaccessible ou localement épuisée (Taylor and Gollop, 1997). Ainsi, le rapport calcium /silice chute considérablement, pouvant aboutir dans les cas les plus extrêmes à la décalcification totale des C-S-H (Chen et al., 2006).

Intéressons-nous aux mécanismes de l'attaque. La décalcification des C-S-H au cours de l'attaque à l'acide sulfurique (H_2SO_4) va être freinée par la formation de gypse secondaire dense (Jaubertie et al., 1998).

Rendell et Jaubertie (1999) ont étudié les conséquences de l'attaque à l'acide sulfurique ainsi qu'au sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$) sur des mortiers à base de ciment de type CEM I et sur une durée de 6 mois. La figure II-25 présente les résultats obtenus après immersion à l'essai de dureté Vickers :

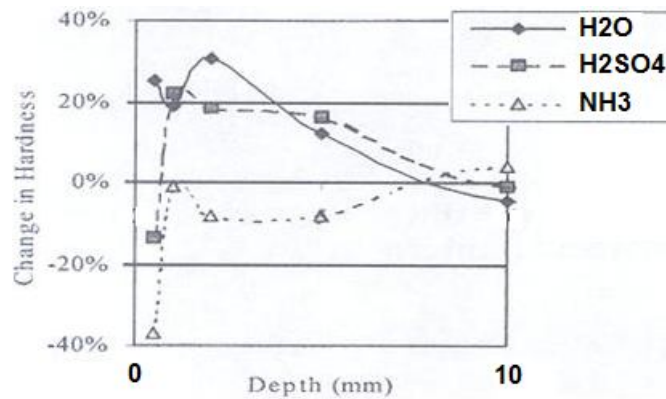


Figure II-25 : Variation de la dureté mesurée avec l'essai de Vickers (Rendell and Jauberthie, 1999)

L'essai de dureté Vickers est un essai de pénétration à l'aide d'un poinçon pyramidal. La dureté (H_v) est déterminée selon la relation suivante (II-23) :

$$H_v = \text{constante} \frac{\text{charge de l'essai}}{\text{aire de l'empreinte}} \quad (\text{II-23})$$

Cet essai renseigne notamment sur les propriétés mécaniques « locales » du matériau de surface.

On constate que la perte de propriété mécanique sur les premiers millimètres du mortier est nettement plus importante dans le cas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (perte de dureté de l'ordre de 40%) que dans le cas de H_2SO_4 ($\approx 15\%$). De même, la profondeur de dégradation est nettement plus importante avec la solution de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Enfin, ils ont observé au microscope la présence d'une couche dense de gypse secondaire dans le cas de H_2SO_4 . Selon eux, cette couche dense de gypse bloque la diffusion de la solution agressive à travers le matériau, limitant ainsi la décalcification des C-S-H.

ii. Cas de l'attaque sulfatique avec Mg^{2+} et Na^+

Les mécanismes régissant les attaques avec ces deux cations ainsi que leurs conséquences sont radicalement différents : l'attaque au Na_2SO_4 entraîne la formation de produits expansifs alors que l'attaque au MgSO_4 induit la décalcification des C-S-H ainsi que la formation d'hydrates aux propriétés non liantes (M-S-H).

Du fait des différences entre les conséquences de ces attaques, Al-amoudi et al. (1995) proposent de considérer des indicateurs de durabilité différents suivant les cas : la variation de la résistance en compression pour le MgSO_4 et l'expansion pour le Na_2SO_4 . Etant donné que nous avons déjà abordé les variations dimensionnelles dans le cas des attaques aux deux cations précédemment, nous nous intéressons à leurs influences sur les propriétés mécaniques et notamment la résistance en compression.

Park et al. (1999) ont étudié l'évolution de la résistance en compression en fonction du temps sur des bétons immergés dans une solution de Na_2SO_4 (notée $\text{N}\bar{\text{S}}$), de MgSO_4 ($\text{M}\bar{\text{S}}$) ainsi qu'un mélange des deux ($\text{N}\bar{\text{S}} + \text{M}\bar{\text{S}}$) (figure II-26) :

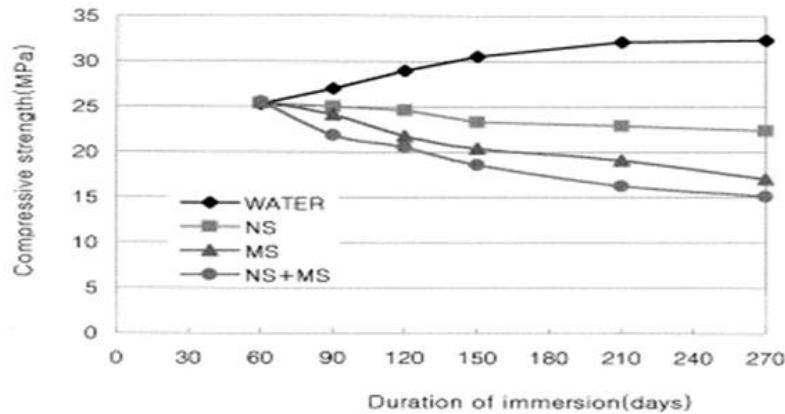


Figure II-26 : Variation en fonction du temps de la résistance en compression de bétons immergés dans des solutions de Na_2SO_4 et MgSO_4 (Park et al., 1999)

On observe à ≈ 90 jours une diminution relative de la résistance en compression quasi-nulle pour les deux solutions agressives. A 270 jours, la diminution relative est nettement plus importante pour les mortiers immergés dans MgSO_4 ($\approx 32\%$) que pour ceux immergés dans Na_2SO_4 ($\approx 10\%$). Cela laisse présager que la décalcification des C-S-H entraînant la formation de M-S-H est nettement plus délétère pour le matériau que la formation d'ettringite secondaire.

Même si cela n'est pas l'objet de l'étude, il semble intéressant de noter que les éprouvettes immergées dans l'eau n'ont cessé de voir leur résistance mécanique augmenter. Cela témoigne des cinétiques d'hydratation des grains anhydres jusqu'à une hydratation quasi-complète.

b. La concentration en SO_4^{2-}

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence de la concentration en ions sulfate sur l'expansion d'éprouvettes de matériaux cimentaires (pâte, mortier ou béton) immergées respectivement dans des solutions de Na_2SO_4 et MgSO_4 pendant plusieurs mois. La valeur de la concentration a une incidence sur les produits formés mais aussi sur les cinétiques de réaction.

i. Les produits formés

Considérons, tout d'abord, le cas des matériaux soumis aux agressions d'une solution de Na_2SO_4 . Le tableau II-27 synthétise les principaux résultats bibliographiques obtenus sur ce thème. La teneur en SO_4^{2-} varie d'un peu moins de 1 g/L à 40 g/L.

<i>Auteurs</i>	<i>Nature du matériau</i>	$[\text{SO}_4^{2-}]$ dans Na_2SO_4 (en g/L)	<i>Produits formés</i>
<i>Dehwah (2007)</i>	Eprouvettes de béton cylindriques 75 X 150 mm	10 (+ 5 % NaCl)	gypse et ettringite (traces)
		40 (+ 5 % NaCl)	gypse
<i>Bellmann et al. (2006)</i>	Barres de mortier	1.5	ettringite (traces)
		3	ettringite
		30	gypse et ettringite
<i>Biczok (1967)</i>	Non - renseigné	< 1	ettringite
		de 1 à 8	gypse et ettringite
		> 8	gypse

Tableau II-2 : Principaux produits formés à l'issue d'une attaque sulfatique au Na_2SO_4 en fonction de la concentration en SO_4^{2-}

Pour les faibles concentrations en sulfate (soit moins de 10 g/L), les auteurs ont identifié principalement de l'ettringite secondaire (Bellman et al., 2006, Biczok, 1967). Pour des concentrations plus élevées, ils observent essentiellement du gypse secondaire avec parfois de l'ettringite. Il faut cependant rester prudent quant aux conclusions en raison des différences entre les conditions expérimentales ainsi celles du matériau (composition, âge, ...).

Dans le cas des essais réalisés avec une solution de sulfate de magnésium et sur cette plage de concentration en SO_4^{2-} (de 1 à 50 g/L), les produits formés sont majoritairement du gypse secondaire et de la brucite (Bonen and Cohen, 1992).

ii. Les cinétiques de réaction

Les figures II-27 et II-28 présentent les variations dimensionnelles au cours du temps (de 0 à 9 mois) de prismes de mortiers immergés dans des solutions respectivement de Na_2SO_4 et MgSO_4 de concentration de 1.5 à 25 g/L (Santhanam et al., 2002).

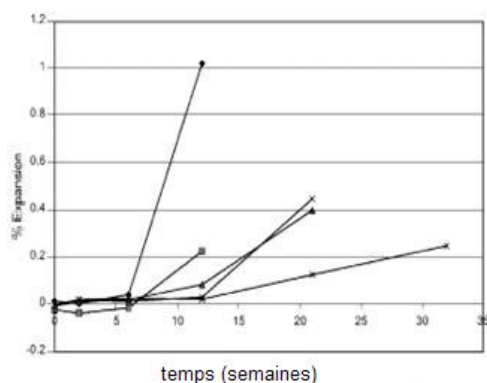


Figure II-27 : Expansions après 9 mois dans Na_2SO_4 (Santhanam et al., 2002)

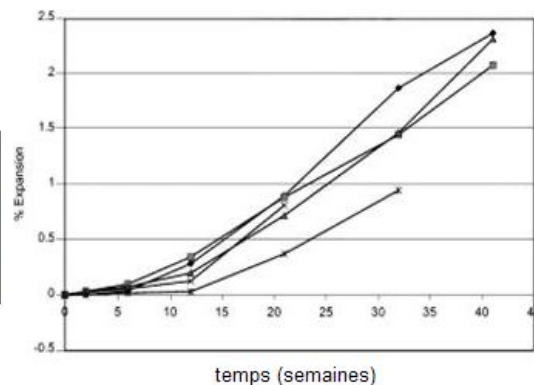


Figure II-28 : Expansions après 9 mois dans MgSO_4 (Santhanam et al., 2002)

Sur la figure II-27, l'amorçage de l'expansion des prismes dans une solution de Na_2SO_4 débute après 6 semaines, et ce indépendamment de la concentration en SO_4^{2-} . Par la suite, la pente décrivant l'expansion augmente avec la concentration.

A partir de ces résultats expérimentaux, les auteurs proposent une relation (II-24) liant le taux d'expansion à la concentration en sulfate (exprimée en ppm de SO_3) dans le cas de Na_2SO_4 :

$$\text{Taux d'expansion (en \%/semaine)} = 1,44 \times 10^{-5} [\text{SO}_3]^{0,89} \quad (\text{II-24})$$

L'influence de la concentration en SO_4^{2-} dans le cas de prismes de mortier immergés dans une solution de MgSO_4 est nettement moins perceptible (cf. figure II-28). Cependant, on constate que quel que soit la concentration en sulfate, les expansions sont nettement plus élevées en présence d'une solution de MgSO_4 qu'avec une solution de Na_2SO_4 . De plus, dans MgSO_4 , il se forme majoritairement du gypse secondaire. De telles expansions semblent confirmer l'hypothèse des auteurs sur le caractère expansif du gypse secondaire (Nielsen, 1966, Boner and Sarkar, 1993, ...).

c. La température

Dans grand nombre de réactions chimiques, la variation de la cinétique des réactions en fonction de la température est décrite par une loi de type Arrhenius.

Santhanam et al. (2002) ont étudié l'influence de la température (de 4°C à 38°C) de la solution agressive (Na_2SO_4 et MgSO_4 respectivement) sur l'expansion de barres de mortier immergées 6 mois dans une solution Na_2SO_4 et de MgSO_4 (figures II-29 et II-30) :

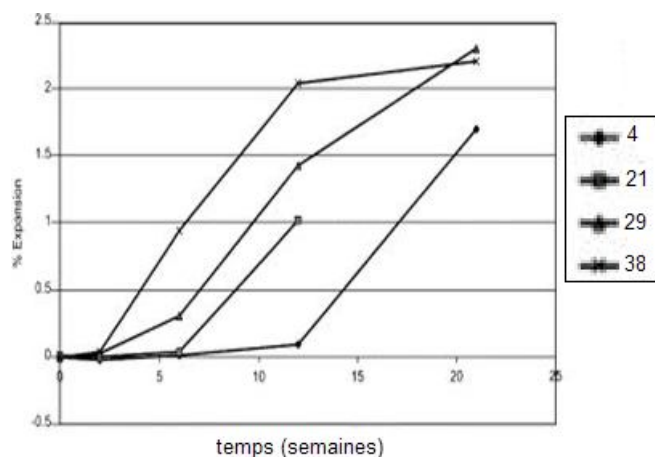


Figure II-29 : Expansions après 6 mois dans Na_2SO_4 en fonction de θ (Santhanam et al., 2002)

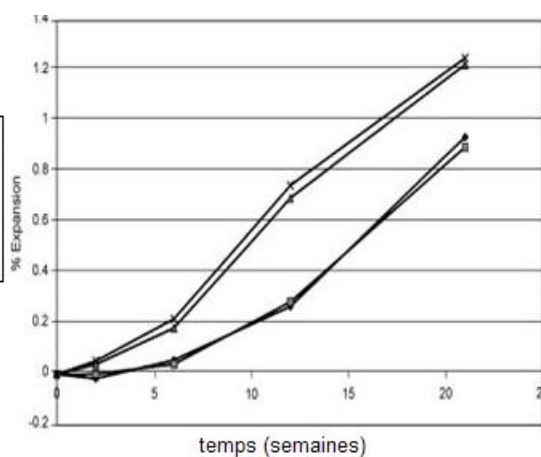


Figure II-30 : Expansions après 6 mois dans MgSO_4 en fonction de θ (Santhanam et al., 2002)

Dans le cas de Na_2SO_4 on constate que contrairement à l'augmentation de la concentration en sulfate, l'augmentation de la température entraîne une diminution de la période d'amorçage. La pente après amorçage ne semble pas fluctuer avec la variation de la température.

Les auteurs ont ainsi proposé une relation (II-25) de type Arrhenius pour déterminer le temps d'amorçage de l'expansion du matériau dans Na_2SO_4 en fonction de la température (exprimée en Kelvin) :

$$\text{Temps d'amorçage (en jours)} = e^{4430,7 / (T - 11,45)} \quad (\text{II-25})$$

De même que pour l'influence de la concentration, il est difficile de relier directement les cinétiques d'expansion à la température dans le cas de MgSO_4 .

Ping et Beaudoin (1992, b) ont également réalisé une étude sur l'expansion de barres de mortier (immergée dans 5% Na_2SO_4) en fonction de la température (figure II-31).

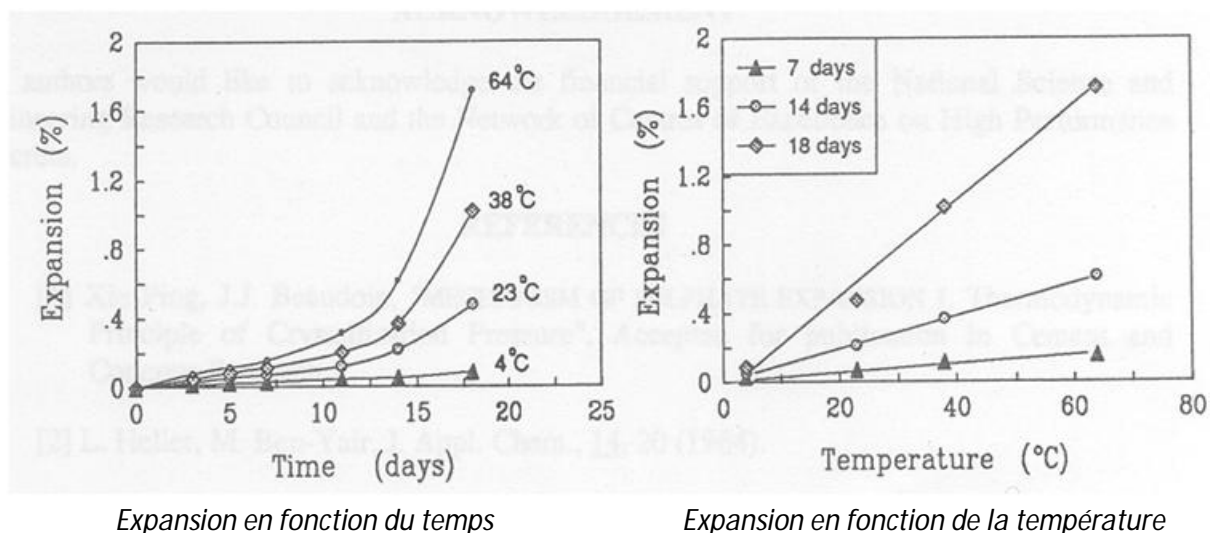


Figure II-31 : Effet de la température sur l'expansion de barres de mortier immergés dans une solution de Na_2SO_4 (Ping et Beaudoin, 1992, b)

Contrairement à Santhanam et al. (2002), la température influe significativement sur la pente de la droite représentant l'évolution de l'expansion en fonction du temps.

Les résultats expérimentaux présentés dans ces deux articles sont contradictoires. Ceux-ci peuvent probablement s'expliquer par des conditions d'essai différentes (concentration de la solution en sulfate, composition et conservations des mortiers, volume de la solution d'immersion, dimensions géométriques des éprouvettes) et notamment des durées d'essais différentes, quelques jours pour Ping et Beaudoin contre plusieurs mois pour Santhanam et al..

B. Le dispositif expérimental

Après avoir précisé et justifié le fondement de notre essai sulfatique accéléré, nous décrirons exhaustivement le dispositif utilisé ainsi que la préparation de l'essai. La dernière partie de cette partie est consacrée à l'instrumentation permettant le suivi des différents paramètres dans le temps.

1. Principe de la migration

Nous avons vu précédemment que sur site, la réaction de l'espèce agressive avec le matériau n'entraîne des désordres observables qu'au bout de plusieurs années. L'une des premières raisons à cela est que la concentration en sulfate est relativement faible : les sulfates présents dans les ouvrages sinistrés sont en général soit d'origine accidentelle ($[\text{SO}_4^{2-}] < 1 \text{ g/L}$) soit proviennent de l'eau de mer (cf. tableau II-1) ($2 \text{ g/L} < [\text{SO}_4^{2-}] < 3 \text{ g/L}$). L'autre raison responsable de ces cinétiques de réaction lentes est le mécanisme de transport de l'espèce ionique. Ces délais de réaction ne sont pas

acceptables pour une application industrielle. Souhaitant néanmoins conserver l'ion sulfate comme agent agressif en raison de la sévérité de l'attaque qu'il occasionne et de son faible impact sur l'environnement, nous avons choisi d'accélérer les cinétiques de pénétrations par l'application d'un champ électrique externe. En plus de l'effet du gradient de concentration, l'espèce se déplace aussi sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène est appelé migration.

Outre le transport de l'espèce ionique dans la solution porale du matériau, l'application de ce champ électrique peut engendrer deux autres phénomènes : l'électrophorèse et l'électroosmose (Sogorka et al., 1998).

L'électrophorèse est le déplacement des particules colloïdales chargées sous l'effet du champ électrique. Ce phénomène est négligeable vis-à-vis de la migration pour le matériau béton en raison du faible nombre de ces particules dans les pores capillaires (Frizon, 2003).

L'électroosmose traduit, quant à elle, le déplacement de la solution interstitielle à travers notre matériau. Frizon (2003) a étudié le phénomène électroosmotique sur des mortiers pour différents champs électriques (de 100 à 800 V/m) ainsi que pour différentes concentrations en NaOH (de 10^{-2} à 100 mol/m^3). Il conclut que, pour les conditions expérimentales données, l'électroosmose est d'ampleur très limitée. L'observation de la variation des volumes de solutions électrolytiques pour notre cas nous a conduits aux mêmes conclusions.

2. L'essai d'attaque sulfatique accélérée

De nombreux essais basés sur le principe de la migration ont été développés depuis plusieurs années pour des applications diverses. Les plus connus sont certainement ceux développés pour mesurer le coefficient de diffusion des chlorures (Tang et Nilsson (1992), Andrade (1993), Arsenault (1999), Nguyen (2006), ...). Ces dispositifs sont généralement constitués de deux compartiments, contenant chacun une solution électrolytique, entre lesquels est maintenu l'échantillon par un système de serrage afin d'en assurer l'étanchéité. Le champ électrique est appliqué au moyen d'électrodes situées de part et d'autre de l'échantillon. Pour mettre au point notre essai sulfatique accéléré, nous nous sommes appuyés sur l'expertise du LMDC concernant le développement d'essais de migration des chlorures (Truc, 2000). Nous avons ainsi adapté à notre problématique un dispositif basique mis au point par Arsenault en 1999.

La figure II-32 schématise le dispositif utilisé :

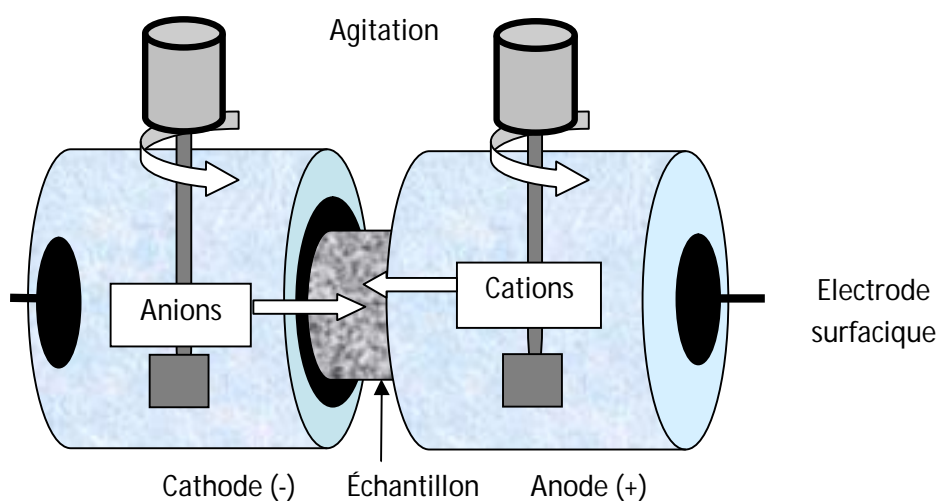


Figure II-32 : Schéma de principe de l'essai de migration

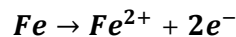
Notre dispositif est ainsi constitué de deux compartiments, l'un cathodique et l'autre anodique pouvant contenir chacun 2.5 litres de solution électrolytique.

L'échantillon vient s'appuyer de part et d'autre sur deux flasques préalablement enduites de silicone marin pour assurer l'étanchéité, le tout étant ensuite maintenu entre les deux compartiments par des vis de serrage. Le système de serrage initial étant conçu pour des tranches d'éprouvettes ($L < 4$ cm), il a été adapté afin de recevoir les échantillons de l'étude ($L = 11$ cm).

Un générateur de courant continu permet d'imposer soit une différence de potentiel (DDP) constante, soit un courant constant entre deux électrodes. Dans notre cas, nous avons opté pour une DDP constante (cf. II. C.) ; cela signifie que l'intensité évolue en fonction de la résistivité totale du dispositif. Les espèces ioniques chargées négativement (anions) vont, sous l'effet du champ électrique, se déplacer du compartiment cathodique en direction du compartiment anodique, et inversement pour les cations.

Le champ électrique est appliqué par l'intermédiaire d'électrodes se trouvant dans les compartiments : nous avons préféré remplacer les électrodes ponctuelles en graphite ou en titane d'oxyde de ruthénium par des électrodes surfaciques en acier inoxydable. L'utilisation d'électrodes surfaciques permet l'obtention d'un champ électrique plus uniforme dans le système qu'avec l'emploi d'électrodes ponctuelles. Contrairement à la migration des chlorures, les réactions d'oxydoréduction se produisant au cours de cet essai rendent possible l'utilisation de l'acier inoxydable. En effet la réaction d'anodisation de l'eau (II-26) est prépondérante sur la réduction du fer (II-27) :





(II-27)

L'homogénéisation des solutions électrolytiques est assurée par un système d'agitation. Au système initial, constitué d'un axe évoluant verticalement grâce à un système complexe de poulies, nous avons préféré une agitation mécanique individuelle composée d'un moteur à l'aplomb des compartiments entraînant circulairement une ailette.

3. La préparation de l'essai

Plusieurs opérations sont nécessaires à la réalisation de l'essai.

a. Préparation de l'échantillon

Au cours de cette étude, nous avons principalement travaillé sur des échantillons cylindriques de 11 cm de longueur et 11 cm de diamètre, issus d'éprouvette cylindrique (11 X 22 cm) sciées en leur milieu.

Ces éprouvettes sont conservées depuis leur fabrication en salle humide (99% HR). Une fois le sciage effectué, les deux faces longitudinales sont rectifiées. Cela permet de faciliter l'étanchéité du dispositif mais aussi de réaliser les essais de compression ultérieurs dans de bonnes conditions (cf. I. B).

La face radiale est ensuite résinée afin de limiter les échanges hydriques entre l'échantillon et l'environnement.

b. Montage du dispositif

L'échantillon est maintenu entre deux flasques en PVC au moyen d'un silicone marin. Cet ensemble est ensuite présenté entre les deux compartiments, le tout étant serré afin de garantir une parfaite étanchéité du dispositif.

c. Mise en route de l'essai

Les solutions électrolytiques préparées au préalable sont introduites dans les compartiments, l'acquisition des paramètres (cf. II. B. 4.) ainsi que le dispositif d'agitation des solutions sont activées. L'essai débute au moment où la DDP est appliquée aux bornes de l'échantillon.

La figure II-33 récapitule les différentes étapes de préparation de l'essai :



L'éprouvette 11 x 11



La rectifieuse



L'essai d'attaque sulfatique accélérée

Figure II-33 : Préparation de l'essai de migration

4. L'instrumentation

L'instrumentation de l'essai permet d'acquérir certaines données ($i(t)$, $U(t)$, ...) expérimentales précieuses. Ainsi, en plus d'une vérification du bon déroulement de l'essai, ces valeurs permettront de mieux appréhender les phénomènes se produisant au cours de l'expérience.

Les paramètres pouvant être enregistrés au cours du temps sont :

- La différence de potentiel (DDP) imposée par le générateur ainsi que celles mesurées aux bornes des échantillons. Ces dernières sont mesurées à l'aide d'électrodes surfaciques en acier inoxydable siliconées directement sur les faces de l'échantillon.
- L'intensité de l'essai. Couplée à la DDP aux bornes de l'échantillon, on peut ainsi déterminer la variation de la résistivité du matériau.
- La température. Cette mesure est réalisée avec des thermocouples. Le contrôle de la température nous a permis de nous assurer qu'il n'y avait pas d'échauffement par effet Joule de la solution au cours de l'essai.

L'ensemble de ces valeurs est enregistré par un dispositif d'acquisition de données communiquant avec un ordinateur. La séquence d'acquisition est programmée en amont de l'essai afin d'obtenir les résultats souhaités (pas de temps d'enregistrement, nombre et unité des voies, ...). Nous concernant, nous utilisons une carte d'acquisition de 22 voies, nécessitant une adaptation en fonction de la donnée mesurée (thermocouple pour la mesure de la température, boîtier de résistance de 1 ohm pour la mesure de l'intensité, ...).

C. Les conditions d'essai

Nous rappelons que l'étude présentée a pour objectif de réaliser l'attaque la plus délétère possible pour le matériau. Sachant que le procédé est à appliquer sur un matériau mature, les paramètres intrinsèques (II. B. 6.) sont donc écartés et seuls les paramètres expérimentaux « contrôlables » sont étudiés dans ce chapitre. La détermination au préalable des différentes conditions d'essai est donc nécessaire. En plus, nous avons montré que certains paramètres expérimentaux (cf. II. B. 6 et 7) tels que le cation associé ou la composition du ciment influent considérablement sur la sévérité de l'attaque sulfatique. Ce chapitre définit tout d'abord les principaux paramètres expérimentaux de notre étude. Une liste plus exhaustive de ces paramètres est ensuite proposée. Cette liste est validée par la réalisation d'un plan d'expérience. Enfin, le programme expérimental est présenté.

1. Les paramètres expérimentaux

Les principaux paramètres expérimentaux à fixer au début de l'essai sont :

- 1) La composition des solutions électrolytiques
- 2) La concentration de ces solutions
- 3) La valeur et la durée du champ électrique

a. La nature des solutions électrolytiques

A partir de la revue bibliographique sur l'influence du cation associé à SO_4^{2-} (II. A. 7. a.), nous avons retenu l'attaque au sulfate de magnésium $MgSO_4$ comme étant la plus prometteuse en raison de la sévérité qu'elle occasionne dans certains cas. Néanmoins, afin d'une part de s'assurer de n'écarter aucune piste prématurément et d'autre part en raison du peu d'étude antérieure sur la migration des sulfates, nous avons testé au cours de deux essais préliminaires différentes solutions électrolytiques. Le tableau II-3 synthétise les conditions retenues pour ces deux essais avec les éventuels problèmes soulevés.

Essai	Nature solution		Observations, problèmes éventuels
	Cathodique	Anodique	
1	Na_2SO_4	$MgCl_2$	Formation de dichlore (Cl_2) nocif nécessitant l'arrêt de l'essai
2	Na_2SO_4	$MgSO_4$	Aucune remarque particulière

Tableau II-3 : Essais préliminaires sur la nature des solutions électrolytiques

L'utilisation des solutions au cours des essais 1 a entraîné certains problèmes énoncés dans le tableau II-3. Finalement, la solution retenue pour la réalisation de l'attaque sulfatique au sulfate de magnésium est du Na_2SO_4 côté cathodique et du $MgSO_4$ côté anodique (Figure II-34).

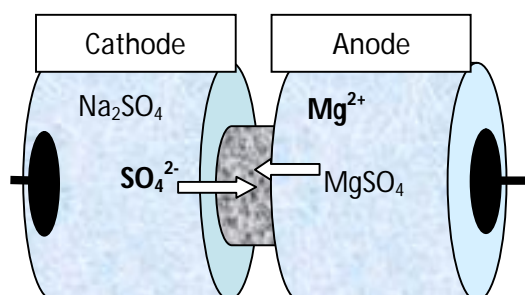


Figure II-34 : Solutions électrolytiques retenues

Dans cette configuration et si l'on considère que l'espèce ionique se déplace essentiellement en migration sous l'effet du champ électrique externe, les ions SO_4^{2-} présents dans le compartiment cathodique ainsi que les ions Mg^{2+} du compartiment anodique vont migrer vers le cœur du matériau.

b. La concentration des solutions électrolytiques

L'étude sur les cinétiques de réaction en fonction de la concentration menée par Santhanam et al. (2002) (cf. II. B. 7. b.) montre que dans le cas du Na_2SO_4 , plus la concentration en SO_4^{2-} est élevée, plus les cinétiques de réaction sont importantes. Même si ce comportement est moins marqué pour MgSO_4 , nous avons voulu nous placer dans la position optimale « par défaut » en choisissant une concentration en sulfate élevée. Une concentration couramment rencontrée dans la littérature (Dehwah (2007), Bellman et al. (2006)) est 40 g/L en SO_4^{2-} soit, dans les conditions stœchiométriques, 50 g/L en MgSO_4 et 59.2 g/L en Na_2SO_4 .

c. La valeur et la durée du champ électrique

La valeur et la durée du champ électrique retenues doivent permettre de faire pénétrer les espèces agressives sur l'ensemble de l'éprouvette. Nous pouvons ainsi estimer ces valeurs à l'aide d'une analyse des ordres de grandeur à partir de l'équation de continuité (II- 28) :

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = - \nabla J_i \quad (\text{II-28})$$

Avec p la porosité du matériau, c_i la concentration de l'espèce ionique i et J_i le flux ionique de i . Le flux ionique est défini par l'équation de Nernst-Planck (cas monodimensionnel) (II- 29)

$$J_i = D_{e,i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) \quad (\text{II-29})$$

Où D_i est le coefficient de diffusion effectif. En combinant la relation (II-28) avec la (II- 29), on obtient (II-30):

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + z_i \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + c_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right) \right] \quad (\text{II-30})$$

La relation de Poisson couplée à l'hypothèse d'électroneutralité permet finalement d'obtenir la relation (II-31) :

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + z_i \frac{F}{RT} \frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right] \quad (\text{II-31})$$

L'analyse des ordres de grandeurs de la relation (II-31) permet d'écrire la relation (II-32) :

$$\frac{\Delta c}{t} = \frac{D_0}{pL} \left(\frac{\Delta c}{L} \right) , \quad \frac{D_0}{pL} \left(\frac{F}{RT} \Delta c \frac{\Delta \Phi}{L} \right) \quad (\text{II-32})$$

Le terme après le signe égal est le terme diffusif, il sera négligé en première approximation en présence d'un champ électrique externe. Finalement, le temps de migration peut être estimé par la relation suivante (II-33) :

$$t_{migration} \approx \frac{pLRT}{D_0FE} \quad (II-33)$$

Avec E le champ électrique (en V/m).

Les données utilisées pour ce calcul sont présentées dans le tableau II-4.

D_0 (en m^2/s)	10^{-12} (estimé)
p (sans dimension)	0.137 (mesurée)
R (en J/mol.K)	8.32
F (en C/mol)	96480
L (en m)	0.11 (longueur des échantillons dans l'étude)
T (en °K)	298
E (en V/m)	545 (fixé)

Tableau II-4 : Données utilisées pour l'estimation du temps de pénétration totale des espèces ioniques

On obtient $t_{migration} \approx 710590$ s soit environ 8 jours pour que l'espèce ionique considérée traverse l'échantillon de longueur L . Nous avons ainsi considéré comme durée minimale d'application du champ électrique 8 jours. Cependant, il est nécessaire d'être prudent en raison de l'estimation du coefficient de diffusion. En effet, il est fréquent de trouver dans la littérature des variations d'un rapport de 10 sur le coefficient de diffusion. L'incertitude sur l'estimation du temps de migration est elle-aussi sujette à ce même rapport de 10. Une autre source d'erreur est le fait que les interactions des sulfates avec la matrice cimentaire ne sont pas prises en compte dans l'estimation.

2. L'optimisation par un plan d'expérience

Toujours dans un souci d'obtenir l'attaque sulfatique la plus délétère possible, nous avons répertorié les principaux paramètres expérimentaux pouvant avoir une influence sur la sévérité de l'attaque sulfatique (cf. II. A. 7.) :

- 1) La valeur du champ électrique
- 2) La durée d'application de ce champ
- 3) La concentration en sulfate
- 4) Le cation associé
- 5) Le pH de la solution agressive
- 6) La température de cette solution
- 7) + La durée d'attente après l'arrêt du champ électrique

La réaction des sulfates avec la matrice cimentaire n'étant pas immédiate, l'influence de la durée d'attente après l'arrêt du champ électrique est aussi étudiée. Par ailleurs, l'objectif étant le développement d'une application de déconstruction in-situ, le pH ainsi que la température de la solution électrolytique ont été écartés de cette étude. En effet, imposer le pH ou chauffer par exemple la structure s'avérerait fort délicat et coûteux sur site. Finalement, l'influence sur la sévérité de l'attaque sulfatique accélérée des quatre premiers paramètres expérimentaux ainsi que du dernier a été étudiée.

a. La problématique

La détermination de l'influence d'un paramètre requiert son évolution dans un domaine. On peut considérer au minimum les bornes de ce domaine, à savoir la valeur minimale et maximale. L'étude complète de l'influence couplée de cinq facteurs nécessite ainsi la réalisation de 2^5 essais soit 32. Chaque étude durant en moyenne un mois (réalisation des essais et exploitations), de telles campagnes d'essais ne peuvent être envisagées sur la durée d'un doctorat.

Une méthode permet de limiter la quantité d'essais à mener dès lors qu'une approximation dans les résultats est acceptable : le plan d'expérience (Mathieu et al., 2000). Une définition de cette méthode dans le cas d'une application industrielle est une suite d'essais rigoureusement organisés, afin de déterminer avec un minimum de manipulations et un maximum de précision, l'influence respective des différents paramètres de conception ou de fabrication d'un produit, dans le but d'en optimiser les performances.

Différents plans d'expérience existent suivant ce que l'on souhaite déterminer et le nombre d'essais que l'on peut mener. Nous avons opté pour un plan de criblage de type fractionnaire : deux des facteurs vont être « alliés » aux autres, le nombre d'essai à réaliser passe ainsi de 32 à $2^{(5-2)}$ soit 8 essais.

b. Le critère d'efficacité

Avant de construire le plan d'expérience, il faut d'abord sélectionner un critère pertinent caractérisant au mieux l'objectif à atteindre. C'est dans notre cas la fragilisation par attaque sulfatique d'un ouvrage en béton armé. Plusieurs critères peuvent être envisagés : des critères physiques tels que la variation dimensionnelle, l'évolution du coefficient de diffusion ou de la porosité, ou des critères mécaniques comme l'évolution de la résistance en compression, de la

dureté de Vickers ou bien encore celle du module de Young. Les critères physiques ne permettent pas dans notre cas de caractériser efficacement l'attaque sulfatique. Ainsi une attaque avec du MgSO_4 peut entraîner la formation de brucite pouvant diminuer la porosité ouverte tandis que l'attaque au Na_2SO_4 , de par la formation de produits expansifs, peut engendrer de la microfissuration augmentant la porosité. La porosité peut augmenter dans un cas et diminuer dans l'autre alors que les attaques sont réalisées pour autant dans les deux cas.

Parmi les essais disponibles permettant d'évaluer les caractéristiques mécaniques d'un matériau cimentaire, la mesure de la résistance en compression a été retenue. Deux raisons majeures à ce choix :

- La résistance mécanique de façon générale (et en particulier en compression) n'est-elle pas la propriété la mieux appropriée pour caractériser un essai visant à déconstruire un ouvrage en béton armé ?
- la mesure de la résistance en compression d'un béton est un essai parfaitement connu, dont la répétabilité est éprouvée. Ceci n'est pas forcément le cas pour des essais plus délicats tels que la mesure du module de Young ou la résistance à la traction.

c. Le domaine d'étude

Le domaine d'étude est présenté par le tableau II-5. Les justifications de ce choix ainsi que les différentes étapes de la réalisation de ce plan sont largement détaillés en annexe (cf. A2.)

Facteur	1	2	3	4	5
	Cation associé	$[\text{SO}_4^{2-}]$ (g/L)	Champ électrique appliqué (V/m)	durée d'application (semaines)	Attente après arrêt (semaines)
Niveau -	Na^+	10	200	1 semaine	0 jour
Niveau +	Mg^{2+}	40	600	3 semaines	3 semaines

Tableau II-5 : Domaine d'étude

Cela signifie par exemple que l'on étudie l'influence de la concentration en sulfates lorsque celle-ci évolue de 10 à 40 g/L.

d. Les effets des facteurs

Nous allons dans un premier temps nous intéresser aux effets de chaque facteur : les contrastes de 1 à 5 (figure II-35) représentent principalement les effets des facteurs seuls (de 1 à 5) puis secondairement les interactions (par exemple, l'interaction des facteurs 1 et 3 est notée 1.3).

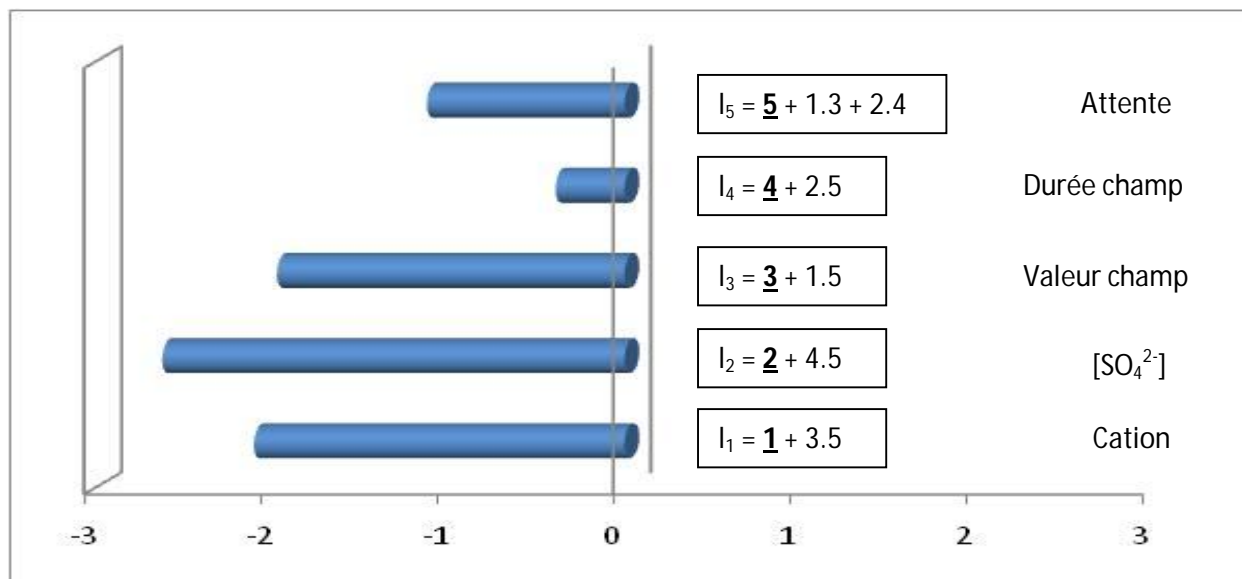


Figure II-35: Contrastes 1 à 5

On constate tout d'abord que tous ces contrastes sont négatifs : cela signifie que l'évolution de la valeur minimale vers la valeur maximale entraîne la diminution des résistances mécaniques. Cette constatation semble logique si l'on attribue cette diminution de la résistance mécanique à la réalisation de l'attaque sulfatique accélérée : l'augmentation par exemple de la valeur du champ électrique laisse présager une attaque sulfatique plus importante.

Trois facteurs semblent avoir une influence plus forte que les autres (avec un contraste ≈ 2) : le cation associé (I_1), la concentration en sulfate (I_2), et la valeur du champ électrique (I_3).

Concernant le cation associé, l'attaque au $MgSO_4$ apparaît plus délétère que celle au Na_2SO_4 . Cela conforte l'hypothèse énoncée au II. B. 6. sur le rôle du cation associé vis-à-vis de la sévérité de l'attaque.

Le deuxième facteur influant est la concentration en sulfates : l'augmentation de 10 à 40 g/L en SO_4^{2-} conduit à une attaque plus importante. Nous avons vu précédemment (cf. II. B. 6.) que les produits formés au cours de l'attaque au Na_2SO_4 dépendent de la concentration en sulfates : le gypse II est le produit majoritairement formé lorsque l'on augmente la concentration. Si c'est ce qui se produit dans notre cas, cela mettrait en avant le caractère délétère de la formation du gypse II.

Le dernier facteur influant est la valeur du champ électrique appliqué : une valeur plus importante entraîne des désordres plus forts. Cela est en accord avec l'équation de Nernst-Planck (0-2) énoncée au 0. B. 3. où le champ électrique est directement proportionnel au flux ionique. On peut donc

penser que la quantité de sulfates ayant pénétrés dans le matériau est plus forte avec un champ électrique important, d'où une attaque sulfatique plus forte.

Le facteur 5, l'attente après l'arrêt du champ électrique, a une influence plus faible (≈ 1) que les premiers. En l'absence de champ électrique, les espèces ioniques continuent de diffuser sous l'effet d'un gradient de concentration (cf. II. B. 6.). Or, les cinétiques de pénétration sont nettement plus faibles en diffusion qu'en migration. Ceci pourrait expliquer l'influence moindre de ce facteur.

Le facteur 4 (la durée d'application du champ électrique) a une influence négligeable. Cela paraît surprenant car une durée d'application de champ électrique plus importante devrait augmenter la profondeur de pénétration de l'espèce et par la même la sévérité de l'attaque. Une des explications à cette divergence peut résider dans le choix du domaine. Le niveau minimal est 1 semaine tandis que le maximal est 3 semaines. Ce domaine apparaît à posteriori trop restreint pour mettre en avant l'influence de ce facteur. Afin de lever le doute sur ce point, nous avons par la suite réalisé des essais d'attaque sulfatique accélérée avec des durées de champ électrique bien plus importantes (cf. II. D. 2.).

e. Les interactions entre les facteurs

Les interactions sont soit « alliées » aux effets des facteurs, comme c'est le cas pour les contrastes 1 à 5, soit plusieurs interactions sont représentées par un même contraste (contrastes 6 et 7). Dans ces conditions, il est difficile de découpler ces interactions des autres effets. La détermination des interactions seules nécessiterait la réalisation de 8 essais complémentaires.

D. Le programme expérimental

Plusieurs campagnes d'essai ont été réalisées afin, d'une part, de caractériser l'endommagement macroscopique des éprouvettes à l'issue des essais et, d'autre part, dans l'optique de mieux comprendre les phénomènes engendrés. Les conditions expérimentales ont ainsi évolué à mesure des résultats obtenus. Le tableau II-6 récapitule les conditions d'essais pour les principales campagnes d'essais de migration.

Solution à 40 g/L en SO_4^{2-}					
A0	Cathode	Anode	Durée du champ (645 V/m)	Attente après essai, (A)vec contact solution ou (S)ans	Essais réalisés (éprouvettes 11x11)
A0	Na_2SO_4	MgCl_2	12 jours	0	f_{cm}
A0			12 jours	10 jours (A)	f_{cm}
A0	Na_2SO_4	MgSO_4	10 jours	0	f_{cm}
A0			14 jours	0	f_{cm}
A0			3 semaines	3 semaines (A)	f_{cm} , profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			4 jours	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			7 jours	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			3 semaines	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			6 semaines	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			6 semaines	9 mois (S)	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			9 mois	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A1			3 semaines	0	f_{cm} , profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A2			3 semaines	0	f_{cm} , profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0	MgSO_4	MgSO_4	3 semaines	0	f_{cm} , profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0			6 mois	0	f_{cm}
A0	MgSO_4	Na_2SO_4	3 semaines	0	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$

Tableau II-6 : Synthèse des campagnes d'essai en migration

Pour faciliter la compréhension, les essais seront cités de la manière suivante :

(formulation) - (solution cathodique) - (solution anodique) – (durée champ) – (durée attente).

Par exemple, le dernier essai du tableau précédent sera noté : A0 – MgSO_4 – Na_2SO_4 – 3 sem – 0.

Les campagnes de diffusion sont récapitulées par le tableau II-7 :

A0	Solution d'immersion (40 g/L en SO_4^{2-})		Durée d'immersion	Essais réalisés (éprouvettes 11x11)
A0	Na_2SO_4		4 mois	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0	MgSO_4		4 mois	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0	MgSO_4		5.5 mois	profil $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$
A0	MgSO_4		6.5 mois	f_{cm}
A0	Na_2SO_4	MgSO_4	6.5 mois	f_{cm}

Tableau II-7 : Synthèse des campagnes d'essai en diffusion

La comparaison ainsi que l'exploitation des résultats (II. F et II. G) nous permettront de nous positionner vis-à-vis des objectifs initiaux : quelle est l'efficacité du procédé ? Quels sont les apports de l'étude sur la compréhension des phénomènes ?

E. Le déroulement des essais

Différentes données sont enregistrées au cours des essais ($i(t)$, $\text{DDP}_{\text{échantillon}}(t)$, $T(t)$) afin de vérifier leur bon déroulement mais aussi pour relier une éventuelle variation de comportement à l'occurrence d'un évènement. Après avoir analysé l'évolution de la température des solutions électrolytiques d'un essai de migration, les résultats concernant l'évolution respective de l'intensité et de la différence de potentiel aux bornes d'un échantillon en fonction du temps seront présentés.

1. Evolution de la température des solutions électrolytiques

L'évolution de la température a été relevée au cours des premiers essais. A titre d'exemple, la figure II-36 présente les résultats obtenus pour l'essai de migration A0 – Na_2SO_4 – MgCl_2 – 12 j – 0.

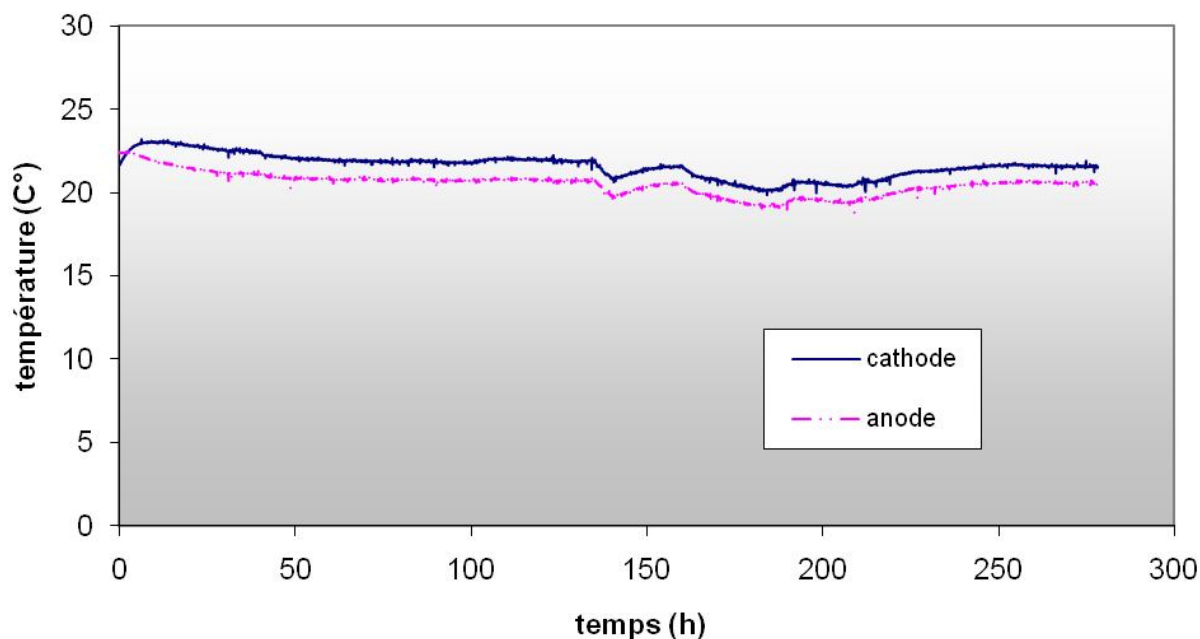


Figure II-36 : Evolution de la température des solutions au cours d'un essai de migration

La variation de la température, indépendamment du compartiment, est de l'ordre d'1°C. On peut raisonnablement supposer que ces fluctuations sont liées aux variations de température de la salle où se déroulent les essais. Le phénomène d'effet Joule est ainsi négligeable ; de plus, aucune variation notable du volume des solutions électrolytiques n'a été observée, confortant l'hypothèse énoncée en II. C. sur le fait que l'électro-osmose est négligeable dans notre cas. Finalement, les deux phénomènes présentés étant négligeables, l'espèce ionique se déplace essentiellement sous l'effet du gradient de concentration et de potentiel.

2. L'évolution de la DDP aux bornes de l'échantillon

L'évolution de la DDP aux bornes de l'échantillon a été enregistrée sur plusieurs essais afin de s'assurer de l'absence d'une chute du potentiel trop importante. La DDP entre les électrodes des compartiments est fixée à 60 V. La figure II-37 présente les résultats obtenus sur les 6 cellules de l'essai A0 - Na_2SO_4 – MgSO_4 – 14 j – 0.

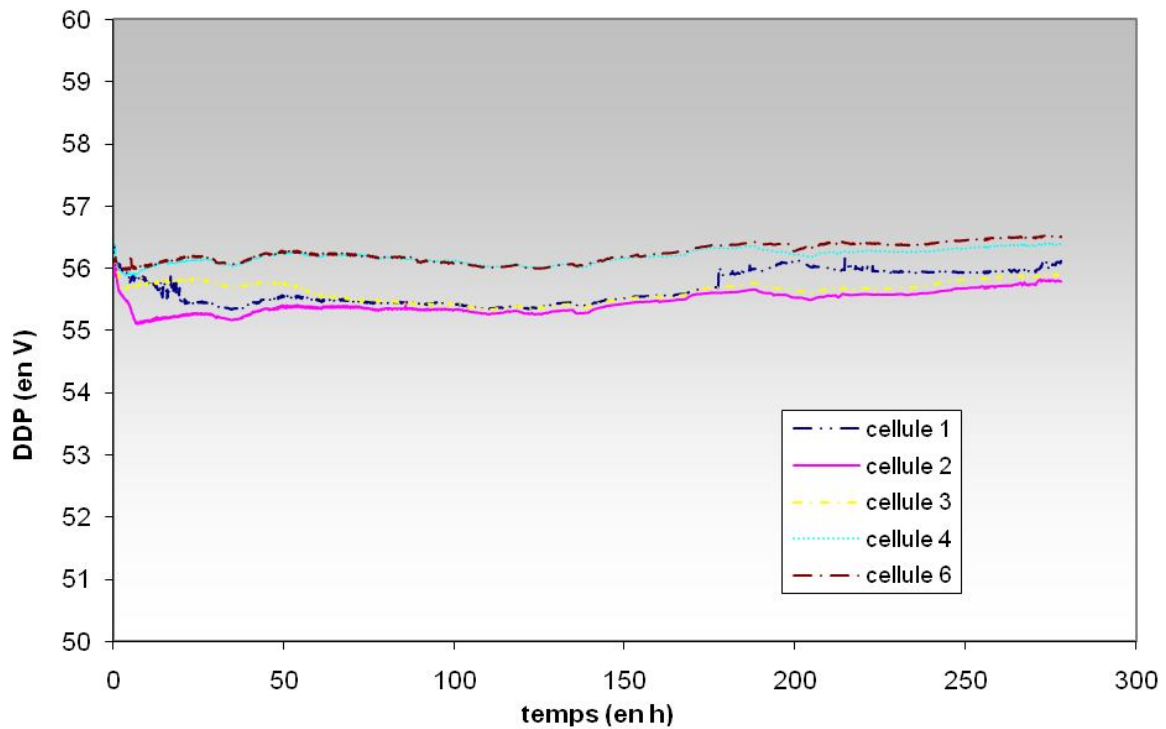


Figure II-37 : Evolution de la DDP aux bornes de l'éprouvette au cours des essais de migration

On constate que pour une DDP imposée et constante de 60V, 56V en moyenne ($\pm 1V$) sont appliqués aux bornes de l'échantillon. Dans ce cas, le champ électrique aux bornes de l'éprouvettes (de 11 cm de long) est d'environ 510 V/m. Ce résultat est observable pour les 6 essais ainsi que pour les autres essais (de mêmes conditions expérimentales). Cette chute de tension de 4V, soit 2V par compartiment, peut être attribuée à la résistivité électrique des solutions utilisées.

3. L'évolution de l'intensité au cours de l'essai

On a montré que la DDP aux bornes de l'échantillon pouvait, en première approximation, être considérée comme constante et environ égale à 56V. Ainsi, une variation de l'intensité en cours d'essai signifierait une variation de la résistivité électrique de l'éprouvette. La figure II-38 présente l'évolution de l'intensité pour les 6 cellules de l'essai A0 - $Na_2SO_4 - MgSO_4 - 14j - 0$.

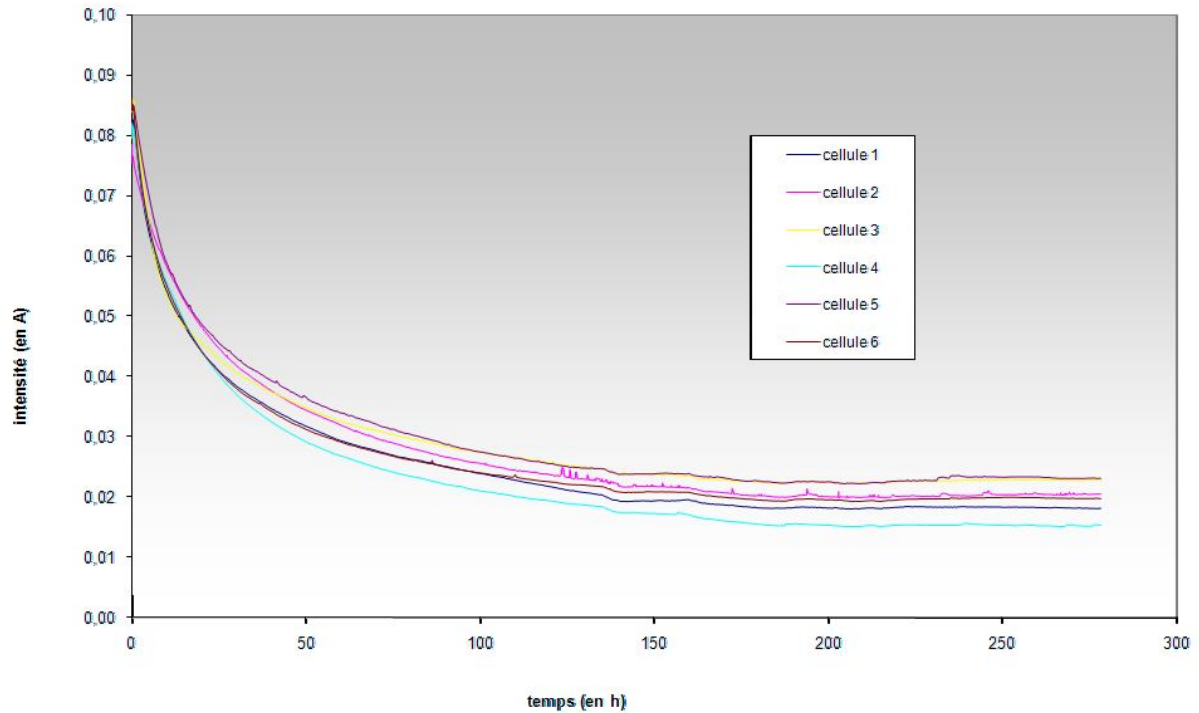


Figure II-38 : Evolution de l'intensité au cours des essais de migration

L'intensité en début d'essai est d'environ 85 mA. A partir de la loi d'Ohm, on détermine une résistance (R) d'environ 660 Ω . La résistivité (ρ), caractéristique intrinsèque du matériau, est obtenue à partir de la relation suivante (II- 34) :

$$\rho = R \frac{S}{l} \quad (II-34)$$

Avec S la surface de contact (en m^2) et l la longueur de l'échantillon (en m). La résistivité dans ce cas là est d'environ 57 $\Omega.m$, ce qui est en accord avec les ordres de grandeur rencontrés dans la littérature. En effet, Lataste et al. (2002) proposent des résistivités électriques pour le béton allant de 1 $\Omega.m$ à 50 $k\Omega.m$ en fonction de son état d'humidité et de sa salinité. De plus, la conductivité électrique à travers le béton est due essentiellement à la solution interstitielle contenue dans le réseau poreux, la phase solide ne participant pas à la conductivité électrique.

L'intensité décroît dès les premières heures de l'essai pour atteindre un palier au delà de 150 h d'essai. Elle a alors diminué de plus de 4 fois pour une valeur d'environ 20 mA. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer un tel comportement. Tout d'abord, Nugue (2002) évoque la mise en équilibre du système vis-à-vis des solutions électrolytiques pour expliquer cette chute initiale de l'intensité. Une

deuxième hypothèse est que des produits se forment à la surface de l'échantillon ainsi que dans la porosité, diminuant la conductivité électrique de l'échantillon et par conséquent l'intensité du système.

Un tel comportement électrique a été observé sur l'ensemble des essais, attestant ainsi d'une très bonne répétabilité de l'expérience.

F. La dégradation résultante de l'essai accéléré ...

Le choix de la diminution relative de la résistance en compression comme critère d'efficacité a été justifié précédemment (II. C. 1. b.). La détermination de la variation des résistances mécaniques pour plusieurs conditions d'essai (solutions utilisées, durée du champ électrique, ...) a permis de dégager l'influence des principaux facteurs sur la dégradation du matériau.

1. Démarche

Les essais en compression sont réalisés sur les éprouvettes cylindriques en béton (11 x 11 cm) à l'issu de l'essai de migration. Les faces des éprouvettes sont nettoyées puis surfacées à l'aide d'un enduit au soufre afin de limiter les interférences dans les résultats liés à un mauvais état de surface. En parallèle, des éprouvettes provenant de la même gâchée que celle utilisée pour les essais sont sciées à une longueur de 11 cm puis surfacées. Le fait que les éprouvettes se trouvent dans les mêmes conditions de cure, de géométrie et proviennent de la même gâchée permet de s'affranchir de ces conditions expérimentales et facilite l'interprétation des résultats. Il est intéressant de noter que la résistance apparente en compression d'une éprouvette cylindrique d'élancement $\lambda = 1$ (le cas ici) est supérieure à celle d'une même éprouvette d'élancement $\lambda = 2$. Cela est dû notamment au frettage qui consolide l'éprouvette, augmentant « artificiellement » sa résistance. Phoummavong (2009) a étudié l'évolution de la résistance mécanique en fonction de l'élancement (figure II-39)

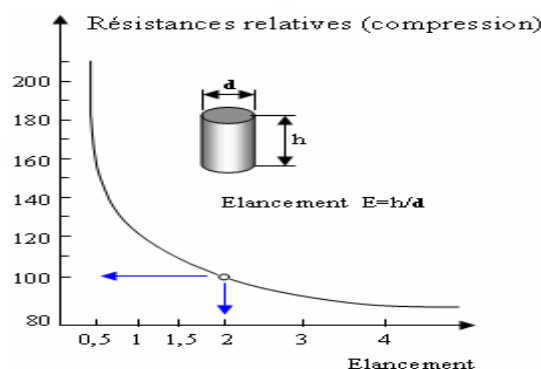


Figure II-39 : Résistance en compression d'éprouvettes cylindriques en fonction de l'élancement.

Selon l'auteur, lorsque l'on utilise, comme c'est le cas pour ce travail, des éprouvettes d'éclatement $\lambda = 1$ au lieu d'un éclatement $\lambda = 2$, la résistance en compression est augmentée de 20%. Par exemple, si la résistance d'une éprouvette (11 x 22 cm) ($\lambda = 2$) est de 50 MPa, sa résistance pour une géométrie (11 x 11 cm) ($\lambda = 1$) sera d'environ 60 MPa.

Les essais en compression sur des éprouvettes (11 x 11 cm) présentent d'autres différences, comme l'augmentation de la dispersion dans les résultats. Cela provient essentiellement des conditions d'essai et notamment de surfacage : le dispositif pour réaliser cette opération n'est pas adapté initialement aux éprouvettes de cette géométrie. Ainsi, afin de minimiser cet effet sur la dispersion des résultats, le dispositif a été modifié.

Pour toutes ces raisons et dans un souci de clarté pour le lecteur, les résultats seront présentés en résistance en compression relative, une résistance de 100% correspondant au béton à l'état « sain » tandis qu'une résistance relative de $x\%$ pour un échantillon après essai signifie une diminution de sa résistance en compression de $100 - x\%$.

2. Les essais en compression

Des mesures de la résistance en compression sont effectuées à l'issue de certains essais d'attaque sulfatique accélérée afin de déterminer d'une part, si l'attaque sulfatique a lieu et d'autre part, ses effets sur le comportement mécanique de l'éprouvette. La variation des conditions expérimentales concernent essentiellement trois facteurs :

- La solution cathodique (Na_2SO_4 ou MgSO_4)
- La durée du champ électrique
- La formulation de béton utilisée

Les résultats sont présentés puis discutés dans une première partie, nous abordons notamment l'influence des conditions expérimentales. L'efficacité de l'essai est traitée par le biais d'une comparaison entre les résultats présentés et ceux obtenus lors d'essais d'immersion.

a. Les essais de faisabilité

Des premiers essais de résistance en compression sont réalisés à la suite d'essai de migration Na_2SO_4 (cathode) – MgSO_4 ou MgCl_2 (anode) pour des durées de champ électrique allant de 10 jours à 21 jours, l'objectif étant d'observer une première tendance et de vérifier sa répétabilité pour des durées de champ électrique voisines. On peut noter que les résultats exposés sont réalisés sur 3 éprouvettes pour chaque essai. La figure II-40 présente ces résultats.

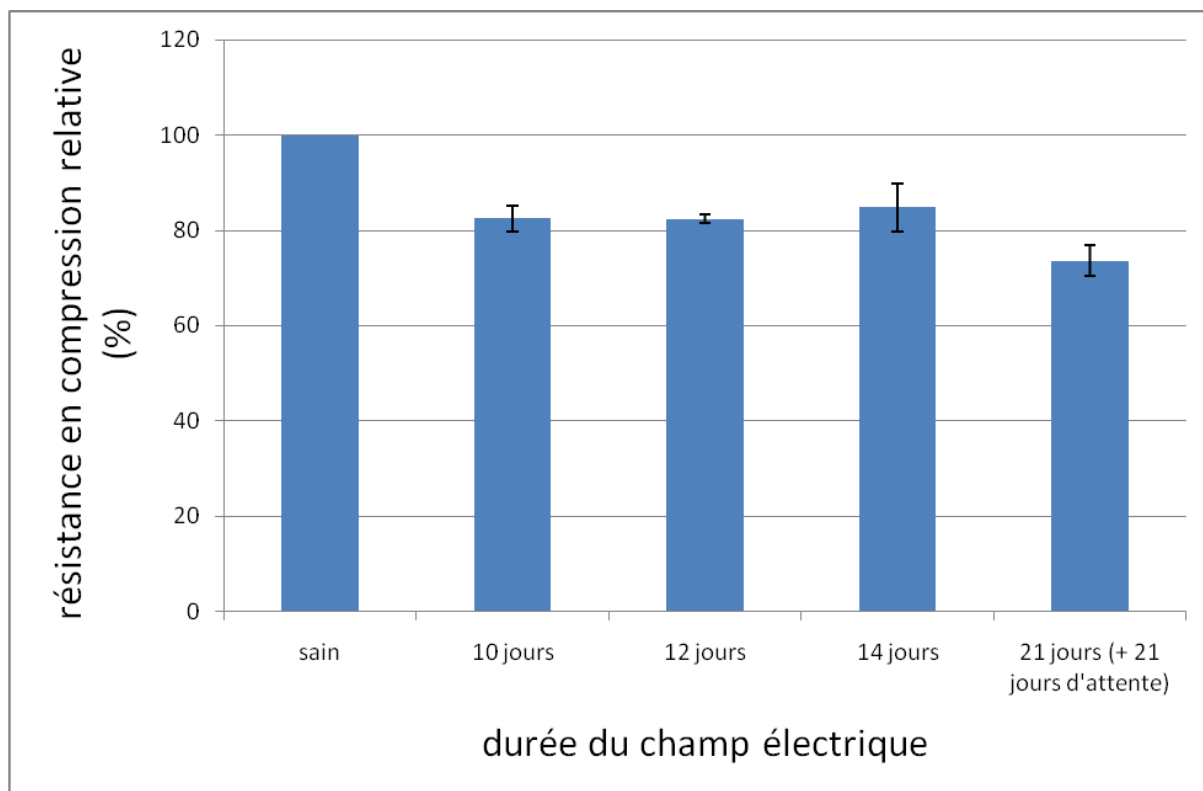


Figure II-40 : Évolution de la résistance en compression des essais $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{MgSO}_4$ pour différentes durées d'application du champ électrique

i. Comportement général

On observe des diminutions de la résistance en compression par rapport au béton sain de 16 à 26% pour l'ensemble des durées d'application du champ électrique. L'erreur relative $\bar{\sigma}$ pour une série de 3 compressions est comprise entre 1 et 5%. Cela peut certainement s'expliquer par l'hétérogénéité des faces des échantillons « attaqués », les faces des échantillons sains sont quant à elles lisses. Néanmoins, l'erreur est relativement faible, ces résultats sont acceptables et l'essai peut d'ores et déjà être considéré comme répétable. De ce fait, ces diminutions des résistances mécaniques peuvent être attribuées à la réalisation de l'attaque sulfatique.

ii. Influence de la durée d'application du champ électrique

Pour la plus faible durée d'application du champ (10 jours), la diminution de la résistance en compression est d'environ 18%. Par la suite, l'augmentation de la durée du champ n'entraîne que de très faibles variations dans les résultats. Il semble cependant difficile d'extrapoler une loi de comportement en fonction de la durée d'application du champ électrique à partir de ces seuls

résultats. En effet, nous avons déjà lors de l'exploitation du plan d'expérience (II. C. 2. h.) discuté de la validité du domaine concernant la durée d'application du champ électrique. Le domaine choisi semble à posteriori trop restreint, cette hypothèse se confirme lors de l'analyse des résultats obtenus pour une plus longue durée d'application (9 mois) (cf. II. F. 2. b.)

b. Les essais pour une durée d'application du champ électrique importante

Nous verrons par la suite (cf. II. G. 5.) que le cation associé au sulfate pour la solution cathodique a une influence sur la réalisation de l'attaque sulfatique. L'étude de la diminution de la résistance en compression pour des durées d'application de champ électrique plus importante (6 mois) a donc été réalisée à partir de deux éprouvettes pour chaque essais de migration MgSO_4 (cathode) – MgSO_4 (anode) pour des durées de champ électrique de 21 jours et de 6 mois (figure II-41).

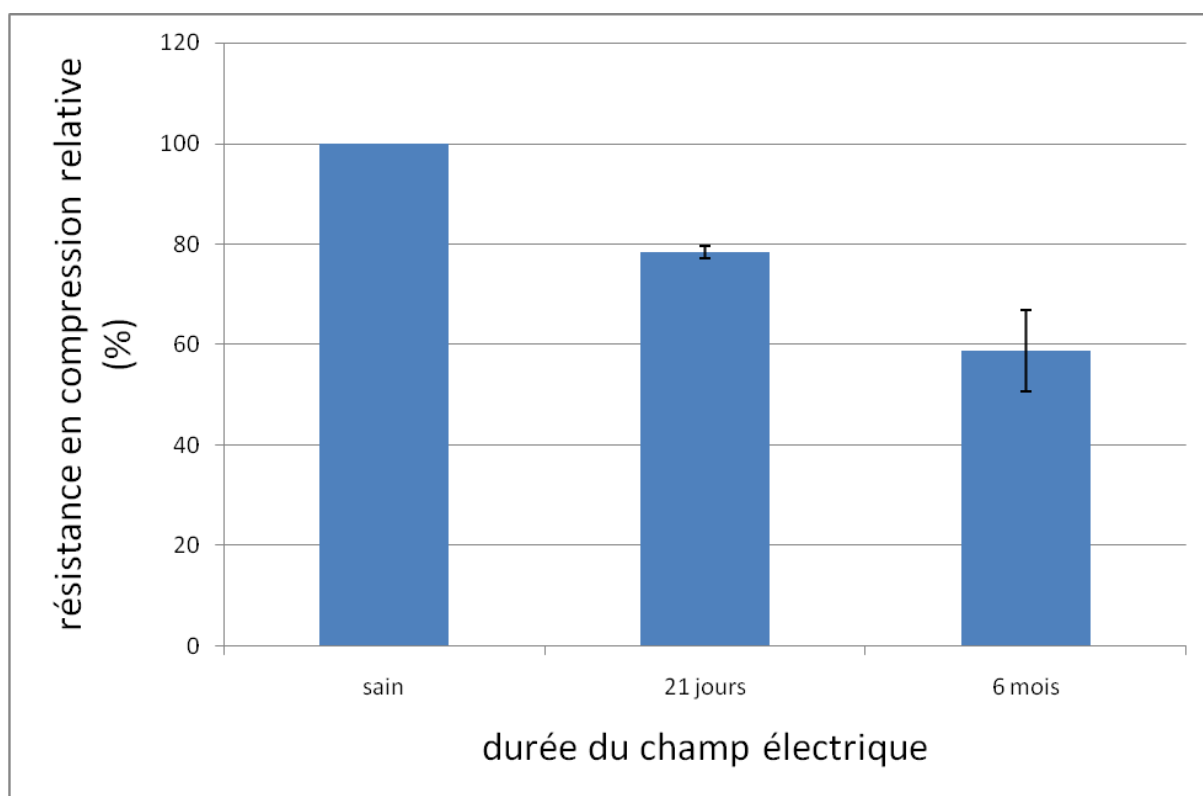


Figure II-41 : Évolution de la résistance en compression des essais MgSO_4 – MgSO_4 pour 21 jours et 6 mois d'application du champ électrique

i. Comportement général

Les diminutions des résistances en compression par rapport au béton sain sont de 22% pour 21 jours de champ électrique et 42% pour une durée d'application de 6 mois. L'erreur relative pour 21 jours est négligeable tandis qu'elle vaut environ 8% pour 6 mois de champ. Une telle différence entre les résultats de deux mesures en compression sur des éprouvettes ayant subi le même essai peut s'expliquer en partie par la singularité de l'attaque : le désordre général de l'éprouvette provient de dégradations « locales », dues par exemple à la formation de produits expansifs et/ou à la décohesion de la matrice cimentaire. Les cinétiques ainsi que les zones de désordres peuvent varier d'un essai à un autre, d'où la relative dispersion des résultats observés. Quoiqu'il en soit, l'attaque sulfatique est là aussi réalisée pour les conditions expérimentales décrites.

ii. Influence de la durée d'application du champ électrique

L'élargissement du domaine à une durée de 6 mois de champ électrique permet de cerner plus clairement son influence: la diminution de la résistance est deux fois plus forte pour 6 mois que pour 21 jours de champ.

c. Les essais sur les formulations A1 et A2

La figure II-42 présente les essais en compression réalisés à la suite d'essai de migration Na_2SO_4 (cathode) – MgSO_4 (anode) sur des échantillons de formulation A1 (cendres volantes) et A2 (laitiers) pendant 3 semaines. Le résultat pour la formulation de référence (A0) à 3 semaines de champ électrique est indiqué pour faciliter l'analyse.

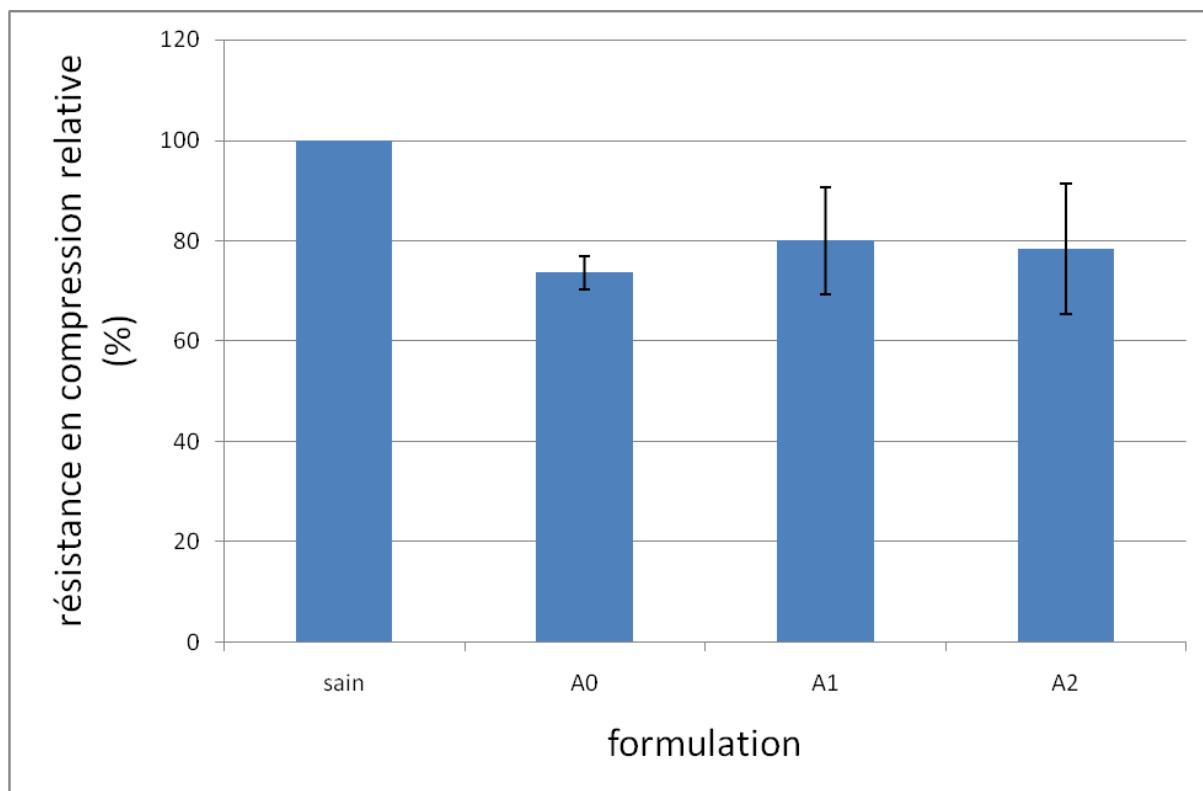


Figure II-42 : Évolution de la résistance en compression pour les formulations A0, A1 et A2

i. Comportement général

Les résistances diminuent après l'essai de migration de 3 semaines et ce, quel que soit la formulation testée. La dispersion entre les résultats sur les 3 éprouvettes testées pour chaque formulation A1 et A2 est importante. Une hypothèse peut les expliquer : les formulations à base de ciment composé, comme c'est le cas pour A1 et A2, ont des cinétiques de réactions différentes vis-à-vis de l'attaque sulfatique. On peut ainsi supposer que les réactions ne débutent pas en même temps, engendrant des différences dans les résultats obtenus.

ii. Influence de la formulation

Compte tenu des dispersions un peu élevées, nous nous contenterons de vérifier simplement l'efficacité de l'attaque sulfatique pour les trois formulations testées avec une chute relative de f_{cm} de près de 20% après 3 semaines d'essais. De plus, avec nos conditions expérimentales, le type de ciment utilisé semble avoir une faible influence.

d. Les essais d'immersion

Dans le but d'évaluer le gain apporté par l'essai d'attaque sulfatique accélérée, nous avons soumis des éprouvettes cylindriques (11 x 11 cm) de formulation A0 à des essais d'immersion pendant 6.5 mois. Les conditions expérimentales sont les mêmes que pour les essais de migration, à savoir : 50 g/L de MgSO_4^{2-} , les faces radiales sont résinées afin de considérer les transferts uniquement dans le sens longitudinal (cf. II. B.). La figure II-43 présente les résultats obtenus.

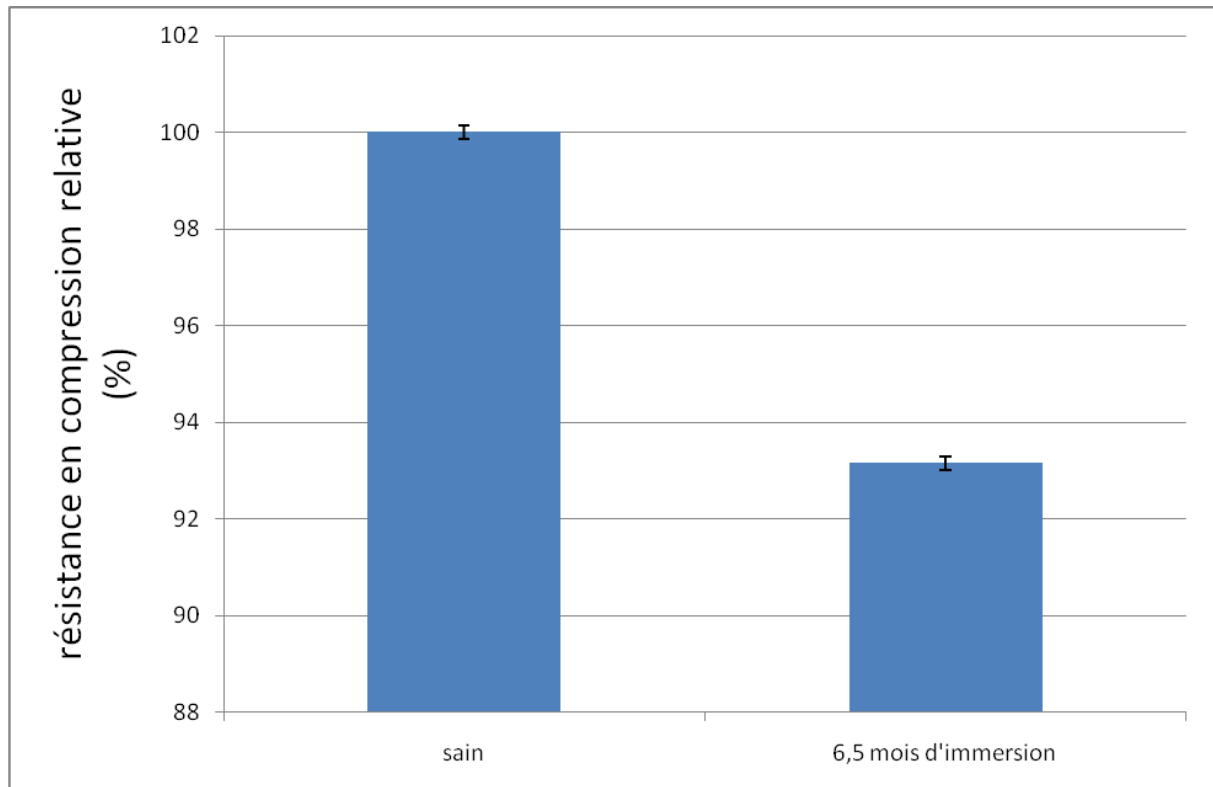


Figure II-43 : Résistance en compression relative après 6.5 mois d'immersion dans MgSO_4 (40 g/L en SO_4^{2-})

i. Comportement général

La diminution de la résistance en compression à l'issue de 6.5 mois d'immersion dans MgSO_4 est très faible, d'environ 7%. On peut supposer que l'attaque sulfatique n'est que faiblement amorcée, les désordres engendrés sur l'échantillon sont donc minimes. En outre, la dispersion est insignifiante et du même ordre dans les deux cas. Cela peut s'expliquer par la faible altération des faces permettant de bonnes conditions de mesures.

ii. Efficacité de la migration

La figure II-44 rappelle les résultats obtenus pour les essais A0 –MgSO₄ – MgSO₄ – 3 semaines – o ainsi que ceux des essais immersion MgSO₄.

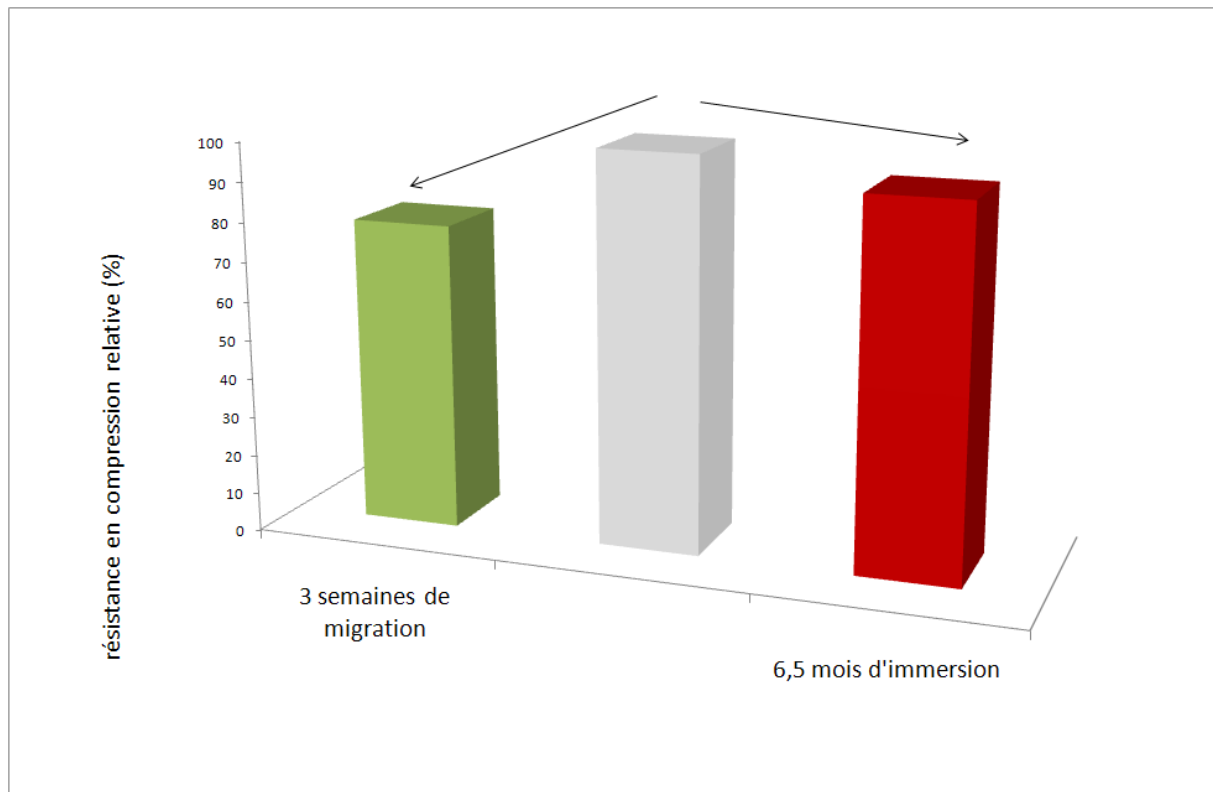


Figure II-44: Diminution de la résistance en compression après un essai de migration et d'immersion

Pour la même solution agressive (MgSO₄) et avec des conditions d'essais comparables, la diminution de la résistance en compression est de 22% pour 21 jours de migration contre seulement 7% pour 6.5 mois d'immersion : nous confirmons ainsi l'efficacité du dispositif de migration.

Cette partie a montré que l'un des objectifs initial a été atteint, les cinétiques de réalisation de l'attaque sulfatique étant très nettement augmentées par l'essai accéléré.

G. ... due à la réaction sulfatique

La chute des résistances en compression à l'issue des essais accélérés est attribuée à la réalisation de l'attaque sulfatique. Cette partie présente les différentes méthodes utilisées dans le but d'une meilleure appréhension de la phénoménologie de l'attaque.

1. Démarche

Une diminution des propriétés mécaniques des échantillons qui subissent l'essai de migration aux ions sulfate a été constatée. Cette diminution est variable en fonction des conditions expérimentales retenues (nature des solutions, champ électrique imposé, ...). La seule analyse de l'évolution des propriétés mécaniques ne permet pas de comprendre correctement les mécanismes engendrés par l'attaque : l'évolution des résistances mécaniques est la conséquence « macroscopique » ou « globale » d'un phénomène qui lui est, par contre, « microscopique » et « local », en l'occurrence l'attaque sulfatique. L'étude des mécanismes a nécessité la mise en place de plusieurs essais et méthodes :

- L'obtention de profils de concentration en sulfate totaux par chromatographie ionique (cf. I. C. 3.)
- Les isothermes d'interaction aux ions sulfate
- Les observations de la microstructure (MEB et EDS) (cf. I. C. 2.)

a. Le dosage en $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{totaux}}$

Le principe de la méthode étant présenté au chapitre I. C. 3., nous abordons ici le cadre de son utilisation pour notre problématique. La détermination des quantités en sulfate contenus dans l'échantillon après l'essai de migration et leur répartition dans l'éprouvette permet d'obtenir de précieuses informations sur les mécanismes de pénétration et de fixation des sulfates. Néanmoins, seulement deux méthodes ont été répertoriées dans la littérature : la gravimétrie et la conductimétrie. Toutes les deux sont basées sur le principe de réaction des sulfates avec le baryum (solution de BaCl_2) : l'exploitation de variations de masse (gravimétrie) ou d'évolutions dans la conductivité électrique (conductimétrie) permet de déterminer la quantité de sulfates présents. Ces méthodes présentent l'inconvénient d'être laborieuses (1 dosage à la fois) et donc difficilement utilisables pour la mesure de profils de concentration. Nous avons par conséquent opté pour un essai novateur, dans le sens où il nécessitait de lourdes adaptations autant dans le protocole d'extraction des sulfates que pour la réalisation de l'essai à proprement parler : le dosage par chromatographie ionique.

Le dispositif a été éprouvé au cours d'un premier dosage en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ sur la totalité d'une éprouvette ayant subi l'essai de migration, le pas retenu étant de 0.5 cm. Par la suite, plusieurs autres profils en sulfate ont été réalisés avec des pas de 0.2 cm, pour différentes conditions expérimentales.

L'erreur relative ($\frac{\Delta C}{C}$) est de $4.35 \cdot 10^{-3}$. Elle prend en compte l'ensemble des incertitudes possibles, de celle sur la pesée du matériau à l'erreur de la chromatographie ionique.

b. Les isothermes d'interaction aux ions sulfate

Des essais d'isothermes aux ions sulfate ont été réalisés pour les trois formulations de béton (A0, A1 et A2) au contact d'une solution sulfatique ($MgSO_4$ et Na_2SO_4). Ces essais permettent de déterminer la quantité de sulfate qui peut être fixée chimiquement, par réaction avec les hydrates de la matrice cimentaire, et physiquement, par adsorption aux C-S-H. ces essais ont permis notamment de déterminer l'influence du cation associé à SO_4^{2-} sur les fixations avec la matrice cimentaire.

Nous analyserons tout d'abord un premier profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$, qui a notamment suscité une réflexion sur l'état initial et l'apport de la migration en sulfate. Différents profils, dont les conditions expérimentales diffèrent, seront ensuite interprétés afin de mieux comprendre les phénomènes mais aussi dans le but de compléter l'analyse de l'influence des conditions d'essai. Les résultats d'isothermes ainsi que les observations de la microstructure viendront appuyer nos connaissances des phénomènes.

c. Les observations de la microstructure

Le principe ainsi que le protocole d'essai sont décrits au chapitre (cf. I. C. 2.).

Des observations au MEB couplé à l'EDS ont été réalisées fréquemment à la suite des essais de migration afin d'observer les produits formés et conforter ainsi les hypothèses énoncées au cours des analyses des profils en sulfate.

2. Profils en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ sur la longueur de l'éprouvette

Une éprouvette (11 x 11 cm) de formulation A0 a subi l'essai de migration suivant : A0 – Na_2SO_4 – $MgSO_4$ – 3 semaines – 3 semaines. Le pas choisi est de 0.5 cm, l'éprouvette est dosée sur l'ensemble

de sa longueur, soit sur 11 cm. L'abscisse de point est la valeur médiane de l'intervalle. Par exemple, pour le pas 0.5 – 1 cm, le point est placé à une abscisse $x = 0.75$ cm.

La figure II-45 présente le profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$ de l'essai décrit précédemment.

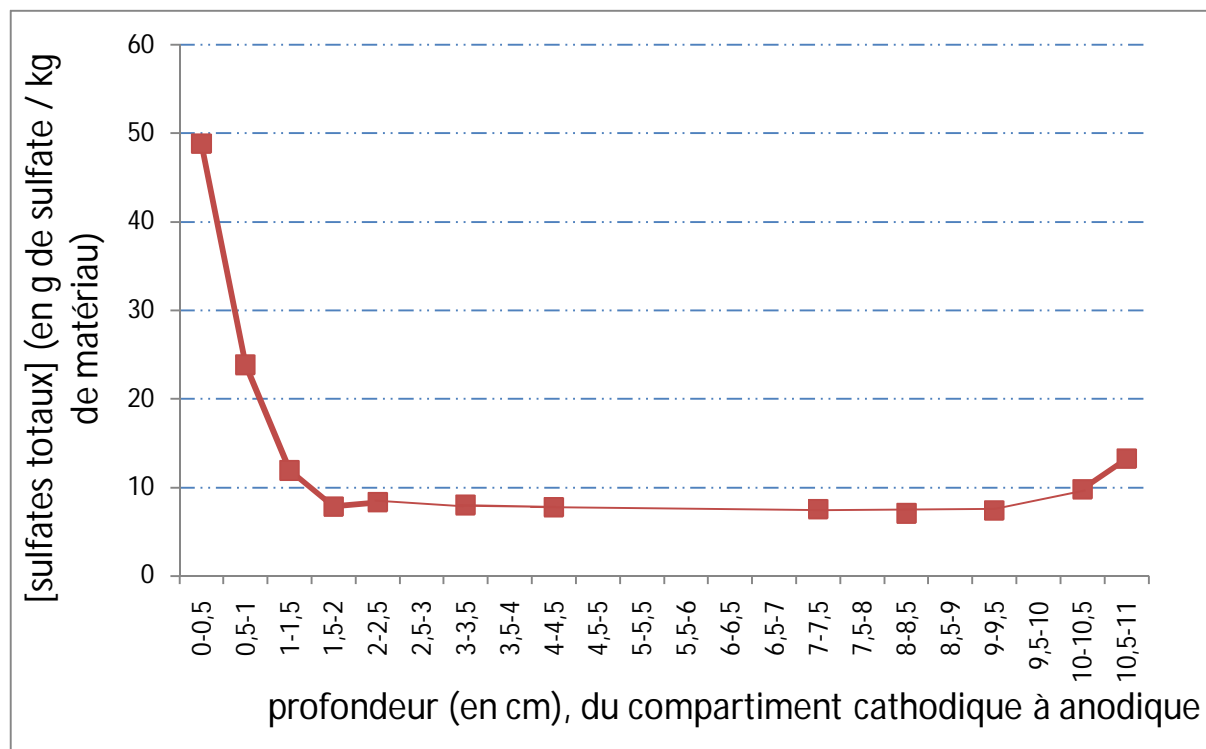


Figure II-45 : Profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$, pour l'essai A0 – Na_2SO_4 – $MgSO_4$ – 3 semaines – 3 semaines

Le pas 0-0.5 cm est celui au contact de la solution cathodique (Na_2SO_4) tandis que le pas 10.5-11 cm est côté anodique ($MgSO_4$).

a. Comportement général

La concentration en sulfates totaux est d'environ 50 g/kg de matériau pour le premier pas puis elle diminue jusqu'à l'intervalle 1.5–2 cm (≈ 8 g/kg). Ce pallier semble perdurer jusqu'à l'intervalle 9–9.5 cm, et ce en dépit de l'absence de valeur entre 4.5 et 7 cm. Enfin, la concentration augmente à nouveau pour être à 13 g/kg sur l'intervalle 10.5–11.

b. Commentaires

Le manque de symétrie à mi-distance dans le profil de concentration de la figure II-45 peut s'expliquer par l'influence du champ électrique externe. Rappelons que dans ce cas, les deux forces motrices pour le transfert des espèces ioniques sont l'écart de concentration ainsi que la DDP. Cette dernière a une influence unidirectionnelle, les anions tels que les sulfates migrent vers l'anode tandis que les cations se dirigent vers la cathode. En revanche, en diffusion, les espèces ioniques ne se déplacent que sous l'action d'un gradient de concentration. Ainsi, dans le compartiment cathodique, les deux forces motrices s'exercent dans le même sens (vers le cœur du matériau) pour les sulfates, ce qui explique les concentrations importantes en sulfates totaux pour les premiers pas côté cathodique. Par contre, dans le compartiment anodique, les deux mêmes forces motrices sont en concurrence : le gradient de concentration de sulfate force les ions sulfates à quitter le compartiment anodique et à diffuser à travers l'échantillon de béton tandis que la DDP imposée tend à empêcher ces mêmes ions de pénétrer dans le matériau. Le résultat de cette compétition est la quantité plus faible en sulfate totaux que nous observons sur le profil.

c. Discussion sur les sulfates totaux

Les dosages sont réalisés sur la poudre du matériau, sans distinction de la provenance des sulfates (matrice cimentaire ou solution interstitielle) ni de leur origine : on parle alors de sulfates totaux. La seule connaissance de cette donnée ne permet pas de décrire correctement les phénomènes. En effet, nous pouvons envisager trois catégories de sulfate :

- Les sulfates initialement présents dans la matrice cimentaire, dus notamment au gypse. Ils seront notés SO_4^{2-} initiaux.
- Les sulfates provenant de l'extérieur et présents dans la solution interstitielle : SO_4^{2-} libres.
- Les sulfates provenant aussi de l'extérieur et étant fixés (chimiquement ou physiquement) à la matrice cimentaire : SO_4^{2-} fixés.

Les sulfates totaux sont la somme des trois catégories de sulfates décrits ci-dessus.

Les sulfates initialement présents dans le matériau ont été dosés par chromatographie ionique à partir de deux échantillons provenant de la même gâchée que celle permettant la réalisation des profils. La concentration moyenne obtenue en sulfates initiaux est : SO_4^{2-} initiaux, moyenne = 5.64 g/kg de matériau. Afin de s'assurer de la validité de ce résultat, la même concentration en sulfate initiaux a été estimée par une autre méthode, soit par le calcul en SO_4^{2-} initiaux du béton à partir de celle du ciment utilisé (dosée). Les résultats sont présentés dans le tableau II-8.

Matériaux	$[SO_4^{2-}]$ mesurées	$[SO_4^{2-}]$ rapportées au volume de béton	$[SO_4^{2-}]$ retenues
g/kg de béton			
Béton 1	5,55	----	5,6
Béton 2	5,73	----	
Ciment 1	33,52	5,38	
Ciment 2	33,45	5,37	

Tableau II-8 : Détermination de $[SO_4^{2-}]$ initiaux

On peut noter une bonne concordance entre les deux méthodes d'estimation en $[SO_4^{2-}]$ initiaux : finalement, la valeur retenue est 5.6 g/kg de matériau.

Les sulfates contenus dans la solution interstitielle (SO_4^{2-} libres) peuvent être eux-aussi estimés en faisant l'hypothèse qu'ils saturent le réseau poreux. Ainsi, pour une concentration de 40 g/L en sulfate, une porosité de 13.7% et une masse volumique de 2338.5 kg/m³ de béton, SO_4^{2-} libres \approx 2.3 g de SO_4^{2-} /kg de matériau.

Nous pouvons ainsi déterminer la quantité de sulfate fixées en faisant la différence des sulfates totaux par les sulfates initialement présents ajoutés à ceux contenus dans la solution interstitielle.

La figure II-46 représente le profil précédent (figure II-45) en tenant compte des sulfates initiaux et contenus dans la solution interstitielle.

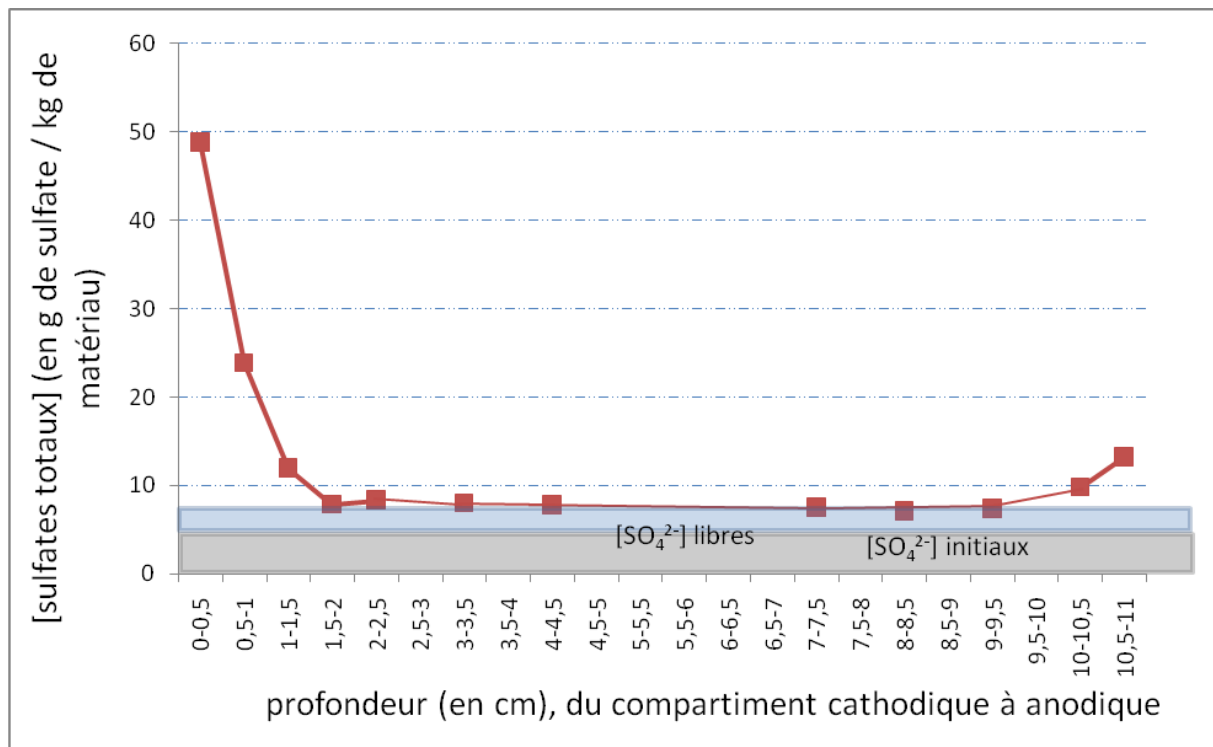


Figure II-46 : $[SO_4^{2-}]$ totaux, $[SO_4^{2-}]$ initiaux et $[SO_4^{2-}]$ libres pour l'essai A0 – Na_2SO_4 – $MgSO_4$ – 3 semaines – 3 semaines

Nous avons estimé au chapitre II. C. 1. que le temps de migration nécessaire à la saturation d'une éprouvette de 11 cm de long est d'environ 9 jours. Cette hypothèse est confirmée par la figure II-46 : Tous les points du profil sont au dessus ou au même niveau que l'ensemble « $[SO_4^{2-}]$ initiaux et $[SO_4^{2-}]$ libres », cela signifie que le réseau poreux est totalement saturé pour la durée du champ électrique de l'essai, soit 3 semaines.

Le matériau fixe des sulfates pour les pas dont les valeurs sont supérieures à l'ensemble « $[SO_4^{2-}]$ initiaux et $[SO_4^{2-}]$ libres ». On constate ainsi que la fixation a lieu essentiellement sur les 2 premiers centimètres ainsi que sur le dernier dans une moindre mesure.

d. Conclusions partielles

Les **cinétiques** de transport et de fixation des ions sulfates dans la matrice cimentaire sont nettement **accélérées** sous l'effet du **champ électrique** :

- La solution interstitielle est saturée sur la longueur de l'éprouvette sous 3 semaines de champ électrique,
- La quantité en sulfate fixés est importante sur les premiers centimètres de l'échantillon.

Le dosage en sulfate par chromatographie ionique permet d'obtenir des résultats cohérents et d'une erreur relative faible.

3. Profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$, pour différents temps d'application du champ électrique

Nous nous sommes intéressés à l'influence de la durée du champ électrique en réalisant des essais de migration à 4 jours, 7 jours, 3 semaines, 6 semaines et 9 mois. Les conditions d'essais sont les mêmes que précédemment, à savoir Na_2SO_4 côté cathodique et $MgSO_4$ côté anodique. Nous avons centré notre attention sur les premiers centimètres côté cathodique en diminuant le pas de 0.5 à 0.2 cm. La figure II-47 présente les profils obtenus pour l'ensemble de la campagne d'essai.

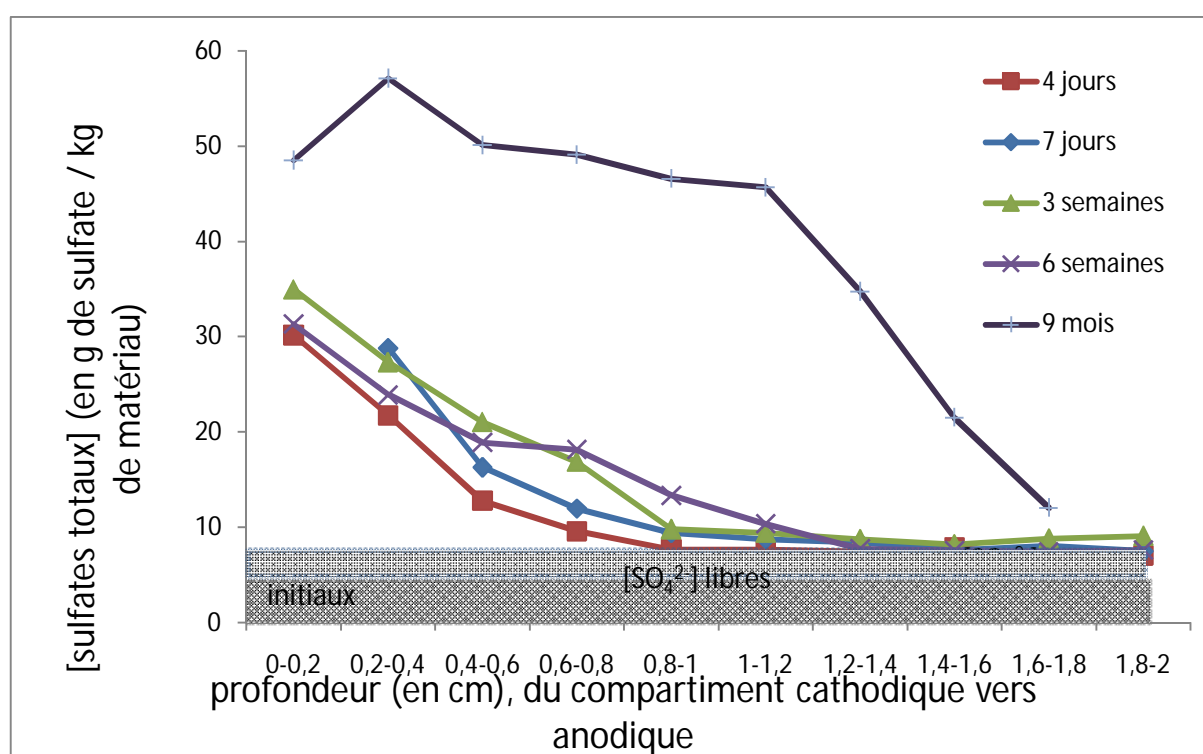


Figure II-47 : Profils en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$ pour différentes durées d'application du champ électrique

a. Comportement général

On retrouve un comportement général comparable à celui du premier profil. On observe une fixation plus ou moins importante suivant la durée d'application du champ électrique sur le premier centimètre puis un palier (sauf pour le profil 9 mois) avec $[SO_4^{2-}]_{\text{total}} \approx 8 \text{ g/kg}$ de matériau.

b. Influence de la durée d'application

On constate que la durée d'application du champ électrique semble avoir une influence sur les profondeurs de pénétration des sulfates ainsi que sur les quantités en sulfate fixés.

Pour les profils à 4, 7 jours, 3 et 6 semaines, l'augmentation de la durée d'application du champ augmente les fixations en sulfates. Sous l'effet de la force électrique, les sulfates se fixent plus fortement (30 g/kg sur le pas 0–0.2 pour 4 jours contre 35 pour 3 semaines) et plus profondément, le palier étant atteint au pas 0.8–1 pour 4 jours contre 1.2–1.4 pour 6 semaines. Concernant les profils à 3 et 6 semaines, il est effectivement plus difficile de conclure en raison du chevauchement des courbes sur le pas 0.4–0.6 : l'influence de la durée d'application du champ électrique est-elle linéaire ou bien y-a-t-il des périodes « dormantes » durant lesquelles les réactions sont ralenties ? Le calcul des masses totales en sulfate fixés tachera d'éclairer ce point.

Si l'on compare le profil mesuré après 9 mois de champ électrique à ceux discutés précédemment, l'influence de la durée sur les quantités fixées (57 g/kg de matériau pour le pas 0.2-0.4) est flagrante. Ces résultats sont à mettre en corrélation avec les fortes diminutions des résistances en compression (II. F. 2. b.) obtenues notamment dans le cas d'un essai de 6 mois de champ.

Les concentrations totales sur l'intervalle 0-1.2 sont globalement constantes pour le profil à 9 mois. Ce profil est ainsi caractéristique des profils obtenus en migration. A titre d'exemple, la figure II-48 présente le profil obtenu par Begue et Lorente (2006) dans le cas de migration aux ions chlorures.

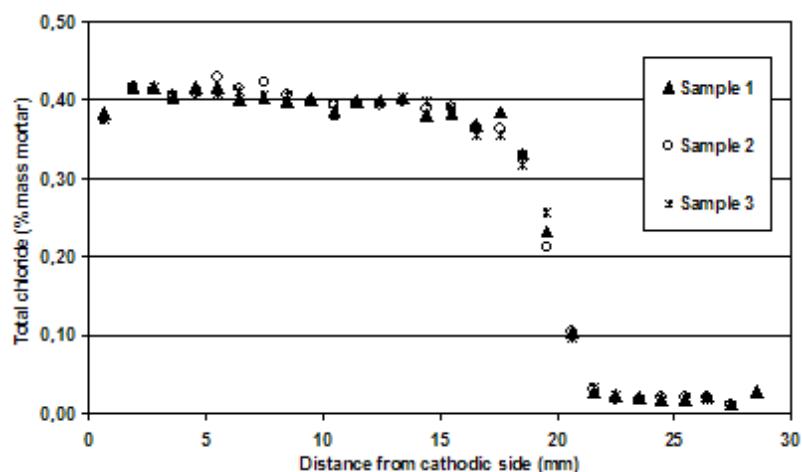


Figure II-48 : Profil en $[Cl^-]$ totaux (Begue et Lorente, 2006)

L'allure du profil est similaire à celui que nous avons obtenu pour 9 mois de champ électrique.

L'obtention du palier sur le premier centimètre peut signifier que l'attaque est complète. La quantité en sulfate fixées est alors maximale, dans ce cas environ 57 g/kg de matériau.

4. Détermination de la masse en sulfates apportés par l'essai de migration

L'étude de l'influence de la durée d'application du champ électrique peut être affinée par le calcul de la quantité en sulfates apportés par la migration pour les profils présentés en II. G. 3.

a. Méthode de calcul

Ce calcul consiste à déterminer la masse en sulfate apportés ($m_{SO_4^{2-}\text{-apportés}}$) sur chaque pas pour l'intervalle 0-1.6 cm. La masse en sulfate totaux ($m_{SO_4^{2-}\text{-totaux}}$) sur un pas est déterminée par la relation (II-35) :

$$m_{SO_4^{2-}\text{-totaux}} = [SO_4^{2-}]_{\text{totaux}} \times V \times \rho \quad (II-35)$$

Avec $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ la concentration en sulfates totaux sur ce pas, V le volume de matériau collecté et ρ la masse volumique du matériau.

Dans notre cas, les pas de collecte (0.2 cm) des matériaux sont identiques sur l'intervalle considéré : la masse totale en sulfate totaux ($M_{SO_4^{2-}\text{-totaux}}$) pour l'ensemble des n intervalles est définie dans ce cas par la relation (II-36).

$$M_{SO_4^{2-}\text{-totaux}} = \sum_{i=1}^n [SO_4^{2-}]_{\text{totaux}} \times V \times \rho \quad (II-36)$$

Pour connaître la masse totale en sulfate apportés ($M_{SO_4^{2-}\text{-apportés}}$), il faut déduire des concentrations totales les concentrations initiales ($[SO_4^{2-}]_{\text{initiaux}}$) tel qu'indiqué par la relation (II-37).

$$M_{SO_4^{2-}\text{-apportés}} = \sum_{i=1}^n ([SO_4^{2-}]_{\text{totaux}} - [SO_4^{2-}]_{\text{initiaux}}) \times V \times \rho \quad (II-37)$$

Le tableau II-9 récapitule les données numériques utilisées pour la résolution des calculs.

	Valeur	Unité
V	$2.51.10^{-6}$	m^3
ρ	2338.5	Kg/m^3
$[SO_4^{2-}]_{totaux}$	profils	kg/kg de matériau
$[SO_4^{2-}]_{initiaux}$	$5.64.10^{-3}$	kg/kg de matériau

Tableau II-9 : Données utilisées pour la détermination des sulfates apportés

La figure II-49 présente les masses apportées calculées pour les essais de migration $Na_2SO_4 - MgSO_4$ durant 4, 7 jours, 3, 6 semaines ou 9 mois.

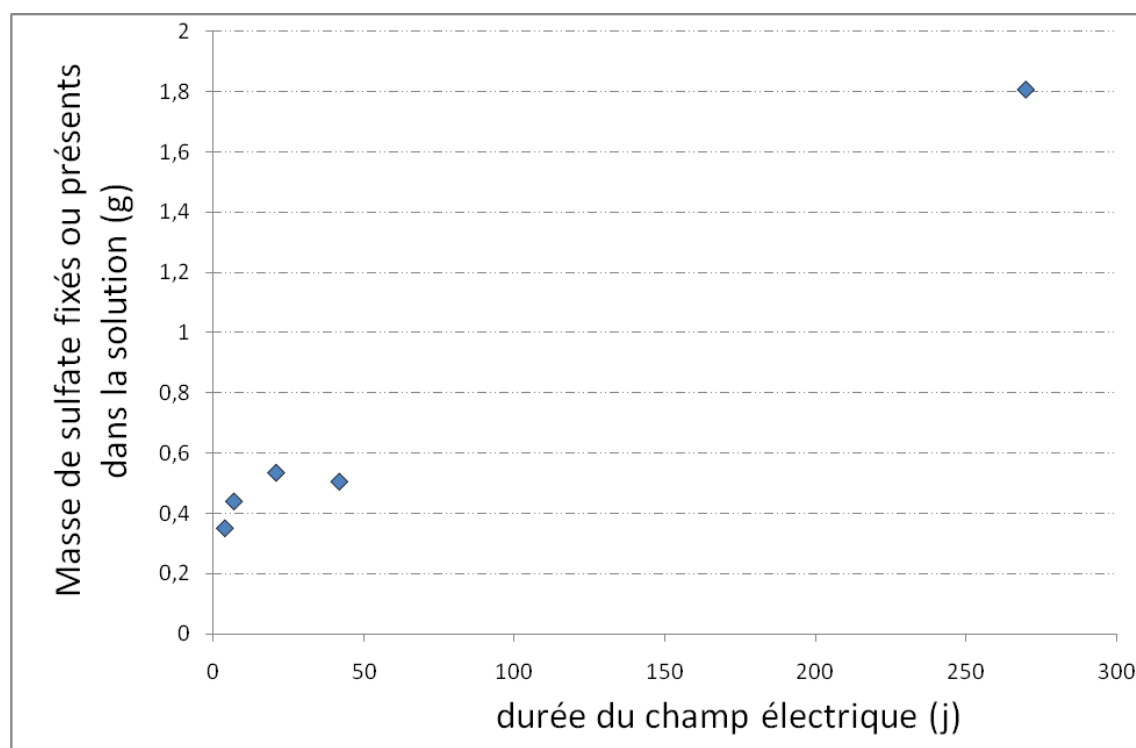


Figure II-49 : Masse en SO_4^{2-} apportés en fonction de la durée de l'essai de migration $Na_2SO_4-MgSO_4$

b. Commentaires et conclusions partielles

En l'absence de résultats entre 6 semaines et 9 mois, l'analyse suivante est à considérer avec certaines réserves. Néanmoins, on distingue 3 phases :

La première est comprise entre 4 jours et 3 semaines d'essai. Durant cette période, les sulfates apportés sont en grande quantité aux vues des durées d'essai. Une des explications à cela est que nous avons vu que les sulfates saturent en quelques jours la solution porale, on peut ainsi imaginer que les réactions de fixations ont déjà débuté sur les premier pas.

La deuxième phase (de 3 à 6 semaines) correspond à un ralentissement des réactions. Les profils pour ces durées d'essai ont cependant montré une augmentation de la profondeur fixée entre ces deux durées. On peut donc penser que les réactions de fixation progressent vers le cœur du matériau.

L'absence de point entre 6 semaines et 9 mois rend difficile l'interprétation. Néanmoins, avec une masse en sulfate apportés multipliée par 3 entre 6 semaines et 9 mois, on peut penser que les phénomènes de fixation des sulfates se poursuivent. La réalisation d'essais complémentaires (par exemple à 3 et 6 mois) permettrait de lever cette ambiguïté.

5. Profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour 2 solutions cathodiques

L'ensemble des profils présentés précédemment concernait des essais de migration de type $Na_2SO_4 - MgSO_4$. La figure II-50 présente les profils obtenus respectivement pour l'essai de migration A0 – $MgSO_4 - MgSO_4 - 3$ semaines – 0 et le compare à un profil déjà présenté, à savoir celui de l'essai A0 – $Na_2SO_4 - MgSO_4 - 3$ semaines – 0.

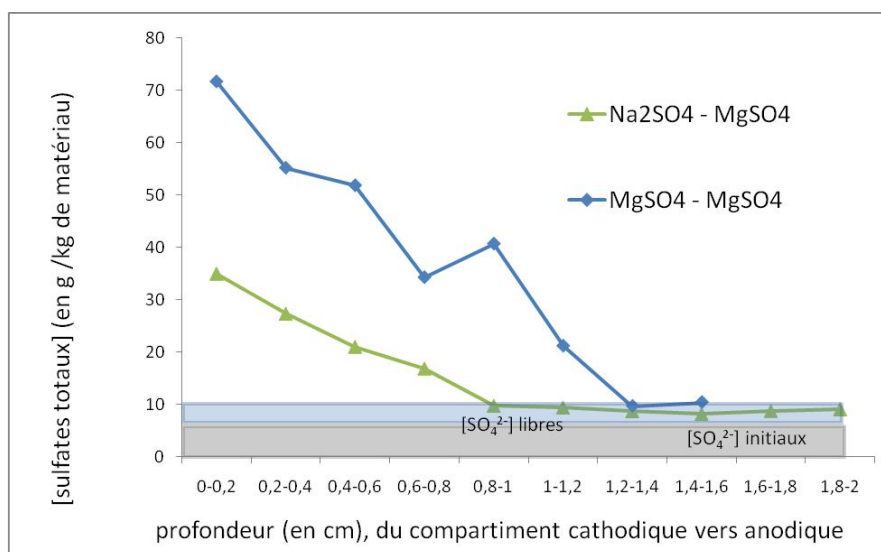


Figure II-50 : Profils en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour 2 solutions cathodiques (Na_2SO_4 ou $MgSO_4$)

a. Commentaires

L'allure des profils est significativement différente. La fixation des sulfates est plus importante (x2 pour le 1^{er} pas) et plus profonde (palier à 1.2-1.4) lorsque le cation de la solution cathodique est Mg^{2+} .

b. Influence du cation de la solution cathodique

Au vu des profils comparatifs de la figure II-50, l'influence du cation de la solution cathodique est indéniable. Les mécanismes de l'attaque au sulfate de magnésium sont différents de celle au sulfate de sodium (II. A. 7.). On peut donc penser que l'on réalise préférentiellement l'attaque au $MgSO_4$, ce qui pourrait justifier en partie les différences obtenus entre les profils. Deux raisons peuvent expliquer la présence du cation Mg^{2+} en plus grande quantité sur les premiers pas dans le cas d'une migration $MgSO_4 - MgSO_4$:

- Le principe d'électroneutralité fait que la pénétration de SO_4^{2-} va s'accompagner en partie d'une pénétration de Mg^{2+} ,
- La diffusion de l'espèce ionique n'est pas toujours insignifiante, notamment à l'induction du champ électrique. Bégué et Lorente (2006) a ainsi montré l'influence de la diffusion sur la migration des ions chlore.

6. Profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{totaux}}$ pour les 3 formulations de béton

Des profils ont été réalisés pour les formulations A1 et A2 pour un essai de migration de 3 semaines dans les conditions $Na_2SO_4 - MgSO_4$. La figure II-51 présente ces résultats ainsi que celui déjà présenté pour la formulation A0 dans les mêmes conditions.

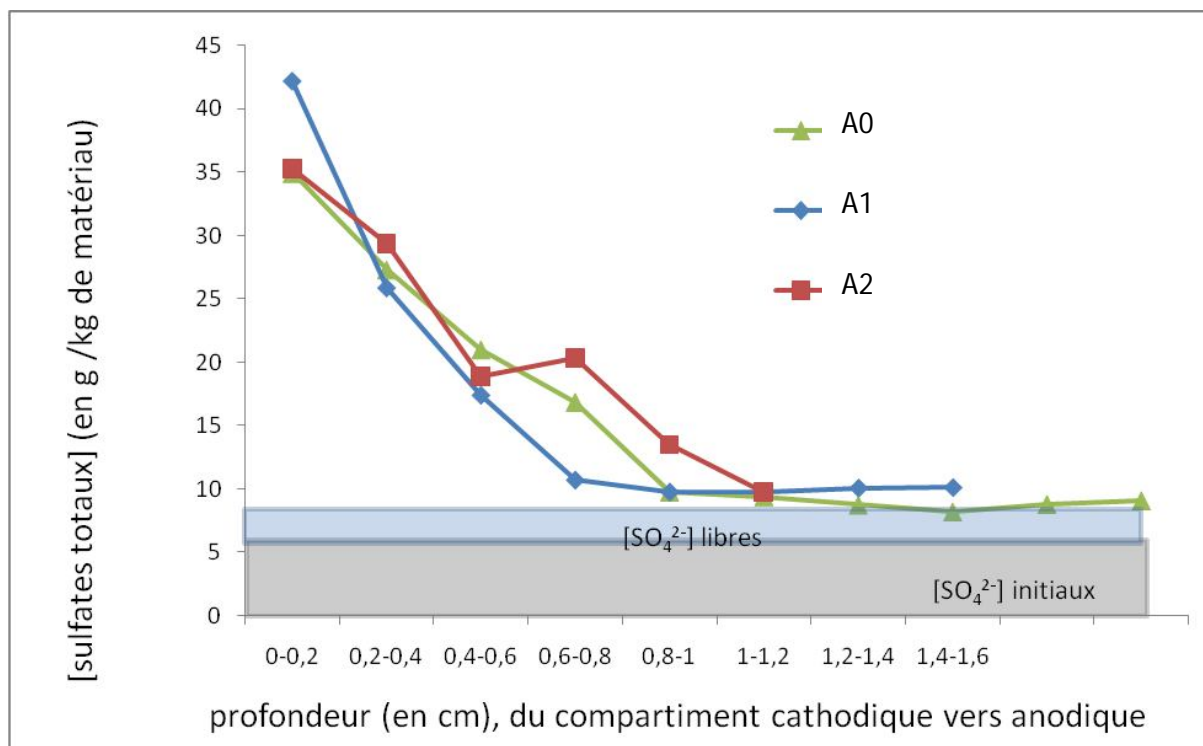


Figure II-51 : Profils en $[SO_4^{2-}]$ totaux pour 3 formulations

a. Commentaires

L'allure des profils obtenus est relativement similaire. Le palier est obtenu au pas 0.8-1 pour les formulations A0 et A1 tandis que la formulation A2 l'obtient au pas 1-1.2.

b. Influence de la formulation

L'influence de la formulation est difficilement appréciable à cette échelle en raison du chevauchement de l'ensemble des courbes.

7. Profil en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$ sur les essais d'immersion

Des profils en $[SO_4^{2-}]_{\text{total}}$ ont été réalisés sur des éprouvettes issues d'essais d'immersion et comparés à ceux obtenus après les essais en migration. Le dispositif utilisé est celui de l'essai accéléré en l'absence de champ électrique, à savoir l'éprouvette est placée entre les deux compartiments, l'un contenant une solution de $MgSO_4$ et l'autre contenant une solution Na_2SO_4 . La

figure II-52 présente les profils obtenus pour ces essais à l'issue de 4 mois de contact avec les solutions de MgSO_4 ou Na_2SO_4 .

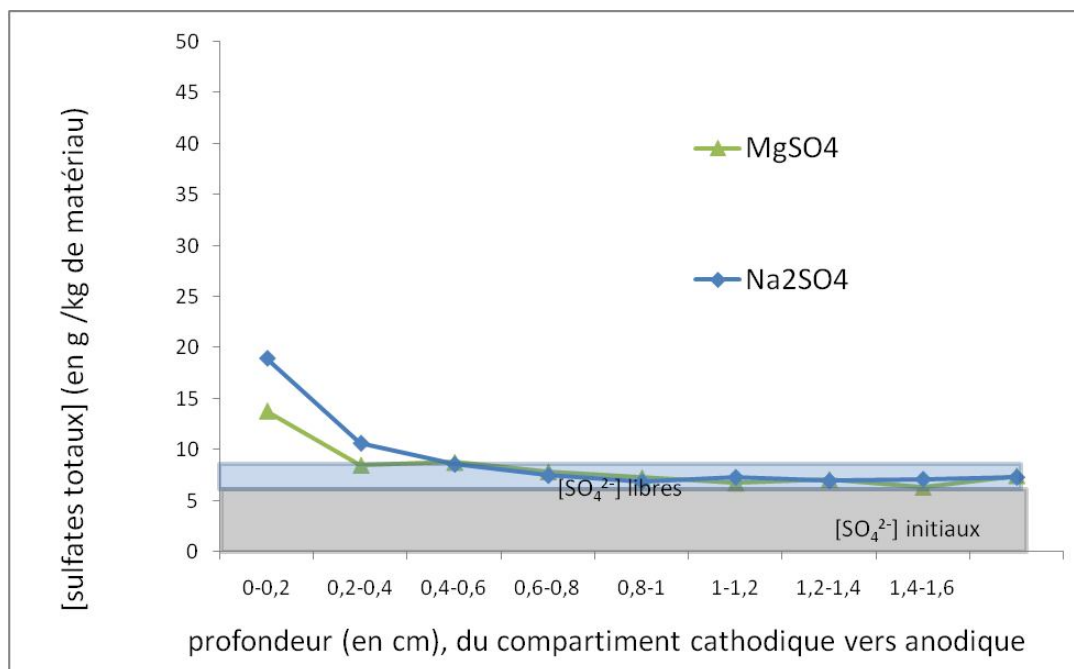


Figure II-52 : Profils en $[\text{SO}_4^{2-}]$ totaux pour des essais d'immersion MgSO_4 ou Na_2SO_4

a. Commentaires

On peut distinguer 3 états en sulfate en fonction de la profondeur :

- La solution interstitielle est totalement saturée en sulfate, une certaine quantité est même fixée sur l'intervalle 0-0.4 cm pour Na_2SO_4 et sur 0-0.2 cm pour MgSO_4 .
- Les valeurs en sulfates totaux se trouvent dans la zone représentant les sulfates libres, cela signifie que la solution interstitielle est partiellement saturée. Les intervalles correspondant sont 0.4-1.4 pour Na_2SO_4 et 0.2-1.2 pour MgSO_4 .
- Au-delà de ces profondeurs, les sulfates proviennent essentiellement du gypsage.

b. Influence du cation de la solution

Au terme des 4 mois d'immersion, les fixations sont plus importantes lorsque le cation associé est le sodium. Cette constatation est en contradiction avec les résultats obtenus lors des essais de migration (cf. II. G. 5. b.). Pour comprendre le rôle du cation associé au cours des essais d'immersion, il semble nécessaire de revenir sur les mécanismes des deux attaques (cf. II. A. 3. a. et b.).

Au contact de la solution de sulfate de magnésium ou de sodium, la portlandite est rapidement lixiviée, permettant aux ions sulfate présents en solution de réagir avec les ions calcium pour former du gypse secondaire, et ce indépendamment du cation associé au sulfate. La différence se situe dans la solubilisation des cations avec les ions hydroxyles présents en solution. L'ion sodium ne va pas réagir avec les ions hydroxyles à la différence des ions magnésium qui vont former de la brucite (cf. II. A. 4.). Bonen et Cohen (1992) attribuent par ailleurs la formation du gypse secondaire postérieure à celle de la brucite. Avec sa très faible solubilité, la brucite va, dans un premier temps, obstruer la porosité et limiter ainsi la pénétration des sulfates. Ce phénomène est probablement responsable des différences de pénétration et de fixation observées pour les deux essais d'immersion.

8. Autres essais

a. Isothermes d'interactions aux ions sulfate

Des isothermes aux ions sulfate ont été réalisés pour les solutions Na_2SO_4 et MgSO_4 sur les formulations A0, A1 et A2. La figure II-53 (a) et (b) présente les résultats d'isothermes pour les solutions respectivement de MgSO_4 (a) et Na_2SO_4 (b).

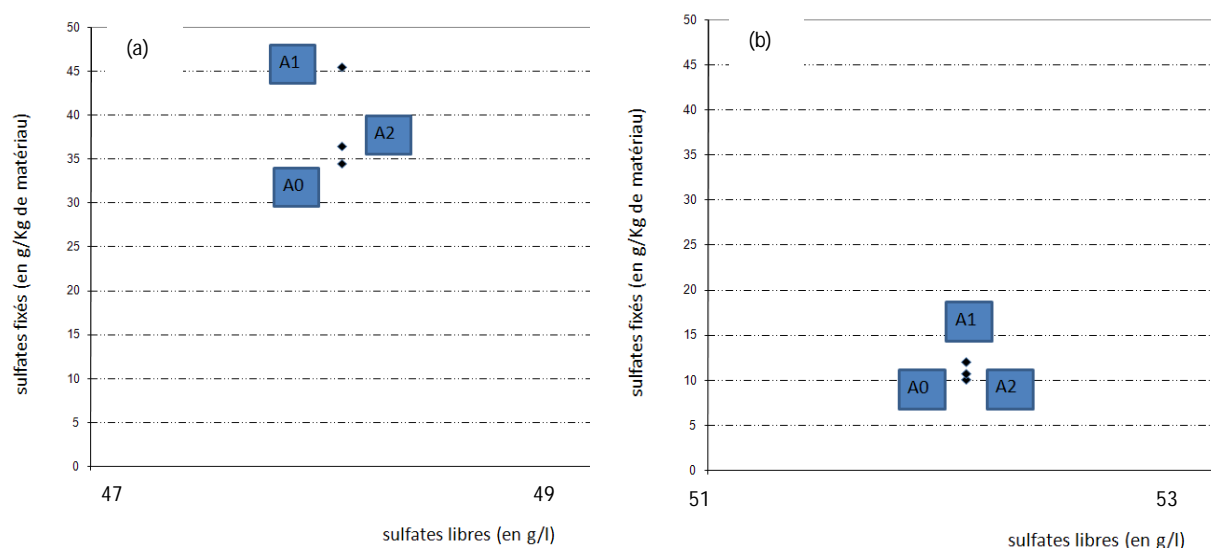


Figure II-53 : Isothermes d'interaction pour A0, A1 et A2 dans MgSO_4 (a) et Na_2SO_4 (b)

On constate tout d'abord que les quantités fixées en sulfate sont nettement différentes suivant la solution agressive : par exemple, pour la formulation A0, la fixation est d'environ 35 g/kg de matériau pour MgSO_4 contre seulement 10 g/kg pour Na_2SO_4 .

Si l'on regarde les quantités fixées en fonction des formulations, les résultats sont très proches pour Na_2SO_4 alors que pour MgSO_4 la formulation A1 fixe environ 10 g/kg de plus que les deux autres.

b. Observations MEB couplée EDS

L'utilisation du MEB couplée à l'analyse EDS a permis d'observer la microstructure de l'échantillon ainsi que de déterminer les produits formés à l'issue des essais de migration.

La figure II-54 est constituée de plusieurs clichés MEB ainsi qu'une analyse EDS après un essai de migration A0 - Na_2SO_4 - MgSO_4 - 9 mois - 0. L'étude est réalisée sur une fracture de l'éprouvette, prélevée à environ 1 cm de profondeur côté cathodique (Na_2SO_4).

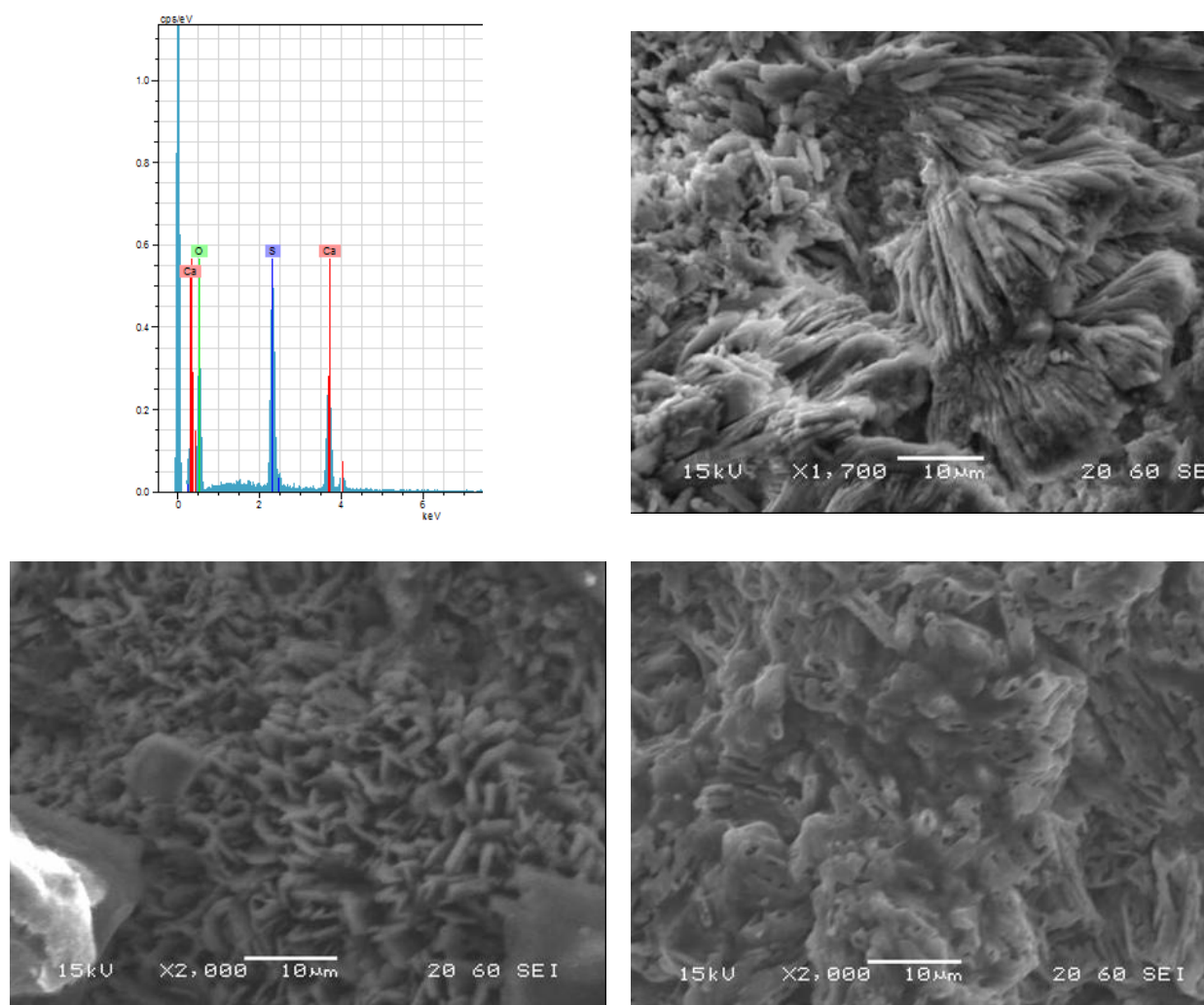


Figure II-54 : Analyse EDS et observations MEB sur A0 après un essai de migration

Ces cristaux sont composés de calcium et de soufre : il s'agit de gypse secondaire rencontré sous plusieurs formes plus ou moins bien cristallisées. De plus, nous n'avons pas observé d'ettringite secondaire ni de M-S-H en parcourant l'échantillon.

Nous avons réalisé à plusieurs reprises des observations côté cathodique sur d'autres échantillons dans les mêmes conditions, soit A0 - Na_2SO_4 - MgSO_4 mais avec des durées d'application de champ variables et nous avons toujours observé les mêmes produits, à savoir du gypse secondaire en quantité importante, des traces de produits pouvant s'apparenter à de l'ettringite secondaire et pas de M-S-H.

Un échantillon proche du côté anodique (MgSO_4) pour les conditions A0 - Na_2SO_4 - MgSO_4 - 9 mois - 0. a aussi été observé. Nous n'avons observé aucun produit néoformé contenant du magnésium tel que la brucite.

La microstructure pour les autres formulations a aussi été observée. La figure II-55 présente les clichés obtenus pour les formulations A1 et A2.

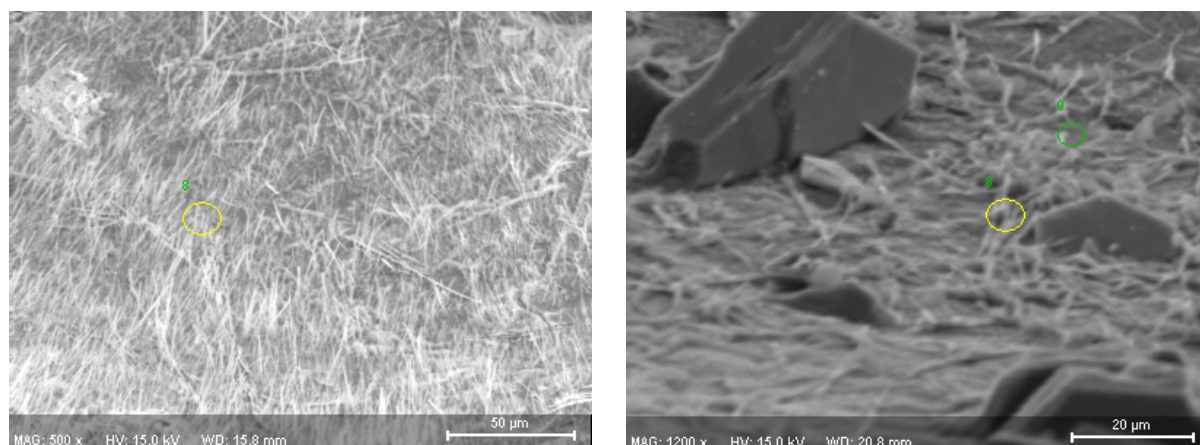


Figure II-55 : Observations MEB sur A1 et A2 après un essai de migration

Les analyses EDS ont confirmée qu'il s'agit d'ettringite secondaire cristallisée en fines aiguilles. Ainsi, contrairement à la formulation A0, le produit sulfaté présent en grande quantité à l'issu des essais de migration pour les formulations A1 et A2 est l'ettringite secondaire. Le gypse secondaire n'a en effet pas été observé.

H. Conclusions

Différentes échelles ont été abordées au cours de ce travail sur l'attaque sulfatique accélérée avec d'une part la diminution des résistances mécaniques et d'autre part la réalisation des dosages en sulfates totaux. L'étude couplée des résultats a permis de montrer l'efficacité de l'essai de migration. En effet, non seulement le champ électrique permet de saturer des éprouvettes de 11 cm de long en quelques jours, il accélère également la fixation des sulfates. Néanmoins, nous avons vu que les mécanismes de réaction sont modifiés dans certains cas.

1. Effet de la durée d'application du champ électrique

a. Sur la fixation des sulfates

A la vue des différents profils présentés, la profondeur de fixation ainsi que la quantité en sulfate fixés sont augmentées avec la durée du champ électrique. Cependant, les cinétiques de fixation ne semblent pas linéaires mais plutôt en différentes phases : premières fixations puis période « dormante » puis accélération des phénomènes.

b. Perspectives

La réalisation de profils pour des durées de champ comprises entre 6 semaines et 9 mois permettrait de confirmer ou d'infirmer l'existence des phases décrites.

2. Effet du cation de la solution cathodique

a. Cas avec Na_2SO_4

Dans le cas où le cation de la solution cathodique est le sodium, et cela même lorsque la solution anodique est MgSO_4 , les produits formés ainsi que les quantités fixés sont caractéristiques d'une attaque au sulfate de sodium.

b. Cas avec MgSO_4

Dans le cas où le cation est le magnésium, on pourrait s'attendre à la formation de brucite limitant dans un premier temps les réactions de pénétration et de fixation. Or, ce produit n'a pas été observé et les quantités fixées sont nettement plus importantes avec le magnésium qu'avec le sodium. On peut donc avancer l'hypothèse selon laquelle le champ électrique limiterait la formation de brucite.

c. Perspectives

L'observation de la microstructure pour un essai de migration MgSO_4 – MgSO_4 est en cours de réalisation. La présence ou non de brucite dans la microstructure de l'échantillon clarifierait certainement cette hypothèse.

3. Accélération de l'attaque pour les autres formulations

a. Réalisation de l'attaque sulfatique

L'attaque sulfatique peut être accélérée sur des formulations à base de liant composé (A1 et A2), réputées moins sensibles à cette pathologie. Cependant, avec la formation de produits différents (ettringite secondaire) ainsi que des isothermes d'interaction différents (forte fixation pour A1 dans MgSO_4) de ceux obtenus pour la formulation A0, les mécanismes mis en jeu semblent diverger.

b. Perspectives

L'étude sur d'autres formulations n'étant pas l'enjeu de ce travail de thèse, elle consiste plutôt en un premier élargissement du domaine d'utilisation du procédé. L'étude pourrait donc être poursuivie avec des essais de migration de type MgSO_4 – MgSO_4 ; mais aussi à partir de toutes nouvelles formulations susceptibles de subir l'essai accéléré (incorporant de la fumée de silice, des métakaolins, ...).

CHAPITRE III

ATTAQUE PAR CORROSION ACCELEREE

CHAPITRE III ATTAQUE PAR CORROSION ACCELEREE

Tout comme l'attaque sulfatique, la corrosion des armatures par les chlorures est une pathologie relativement lente lorsqu'elle apparaît sur des ouvrages existants. Nous avons donc envisagé d'accélérer les cinétiques d'amorçage et de propagation par l'imposition d'un courant électrique. Ce chapitre est consacré à l'étude des éprouvettes (11 x 22 cm) en béton armé soumises à un essai de corrosion accélérée. La recherche de l'attaque la plus délétère possible nous a conduits à envisager différents scénarii, notamment celui faisant intervenir simultanément les chlorures et les sulfates. L'effet de la présence des deux espèces sur la sévérité des attaques n'étant pas clairement établi dans la littérature, nous avons aussi mené différents essais comparatifs.

La première partie de ce chapitre (III. A.) est une revue bibliographique sur les conditions nécessaires pour l'amorçage de la corrosion, les mécanismes de corrosion et les désordres engendrés. Nous avons adapté un essai de corrosion accélérée existant (Andrade et al., 1993) à notre problématique. Cet essai est décrit au chapitre III.B. Les résultats obtenus sont ensuite interprétés dans la partie III.C. La fin de ce chapitre (III.D) est consacrée à l'attaque simultanée accélérée au SO_4^{2-} et au Cl^- .

A. La corrosion du béton armé

La corrosion des armatures du béton armé est une pathologie fréquemment rencontrée en génie civil. L'acier enrobé dans le béton peut, sous certaines conditions, se dépassiver et engendrer des désordres notables pour le comportement en service de la structure par la diminution de sa capacité portante (Rodriguez et Al., 1997). Les causes d'une telle fragilisation peuvent être par exemple la perte de ductilité de l'acier (Castel, 2000) ou bien encore la perte d'adhérence acier-béton (Val et al., 1998).

Cette partie abordera succinctement les mécanismes de dépassivation, la corrosion par carbonatation puis celle due aux chlorures et enfin les conséquences de ces attaques.

1. La dépassivation de l'acier

Le béton armé est un matériau composite constitué d'armatures noyées dans du béton (figure III-1).

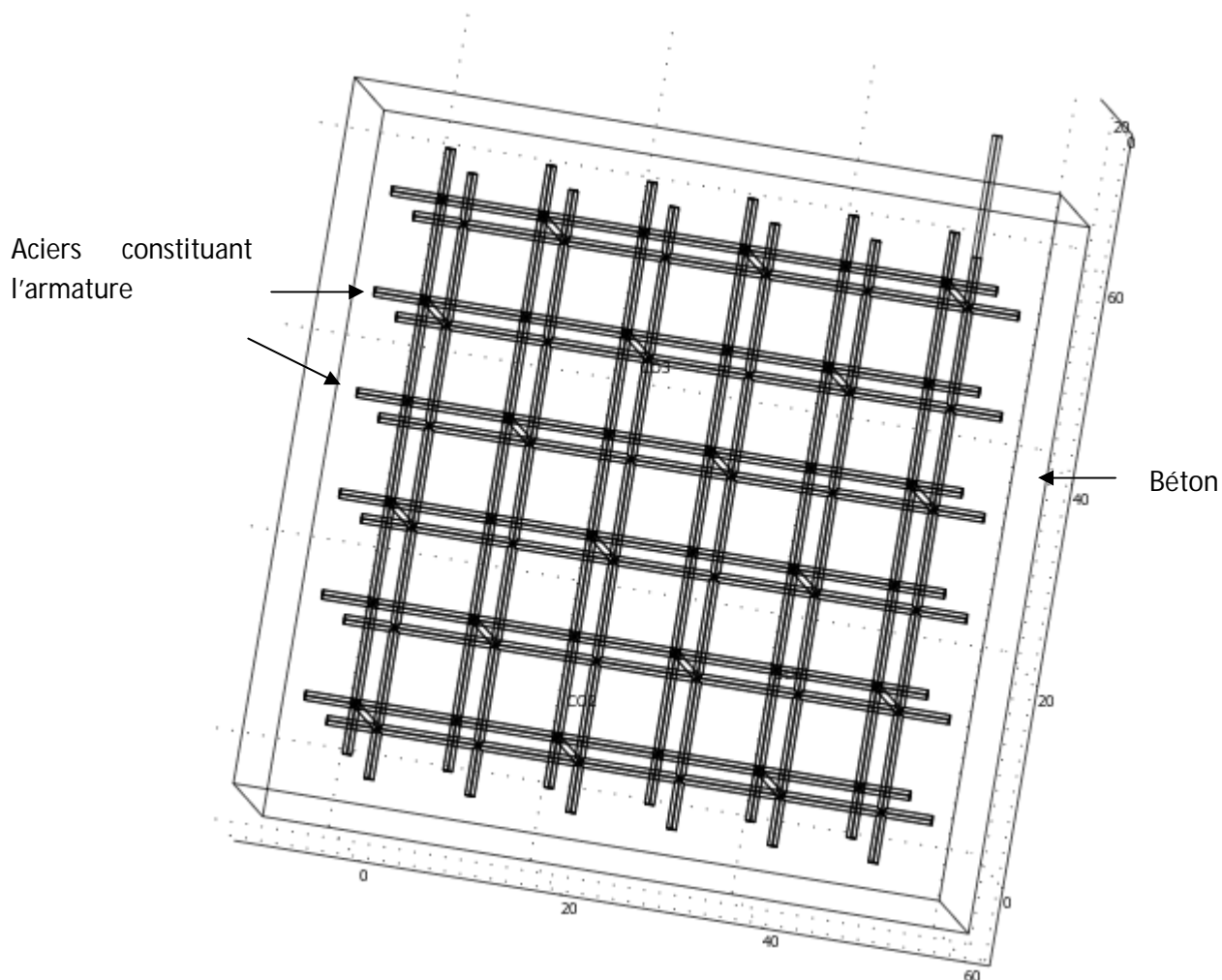


Figure III-1 : Exemple d'un voile en béton armé

Différentes pathologies amoindrissent la robustesse et la durabilité de ces structures, la plus répandue étant la corrosion des armatures (Raharinaivo et Al., 1998, Nguyen, 2006). Cette attaque est d'origine chimique, la présence d'eau et/ou de sels étant nécessaire. Ces éléments vont modifier l'équilibre chimique du matériau, en agissant notamment sur la basicité du milieu. En l'absence de sel, le pH de la solution interstitielle à l'interface acier-béton, et plus généralement dans le béton, est compris entre 12.5 et 13.1. Par ailleurs, on peut mesurer le potentiel du fer (ε_0) par rapport à une électrode de référence : la plus couramment utilisée est l'électrode à l'hydrogène. Dans ce cas là, le potentiel de l'acier sain est -0.44 V (à 25°C). Finalement, à chaque couple pH - ε_0 correspond un état de stabilité de l'acier. Ces résultats sont synthétisés par le diagramme de Pourbaix (1963) (figure III-2) :

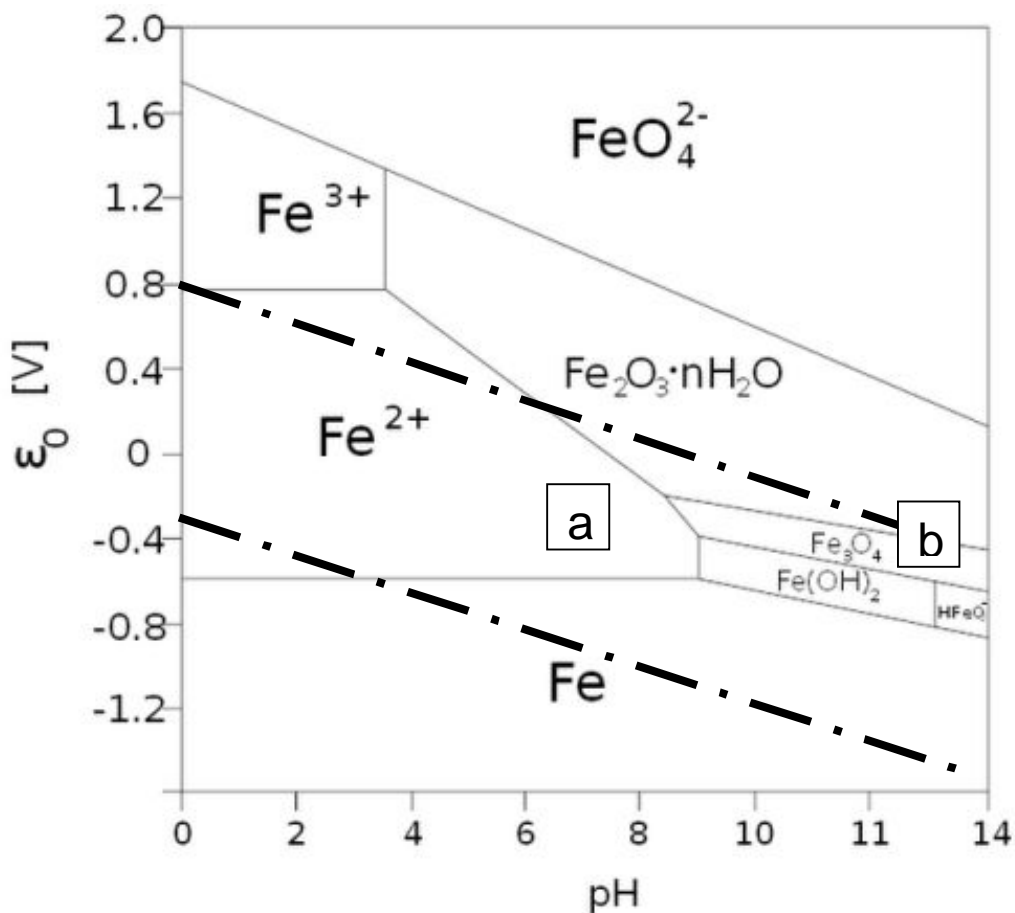


Figure III-2 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix, 1963)

La condition décrite auparavant, soit une basicité d'environ 13 et un potentiel de -0.44 V, correspond à la zone (b) : les composés présents initialement sur les armatures sont des oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4). Ces produits enrobent l'armature, la protégeant ainsi vis-à-vis de la corrosion : ils constituent un film passif.

La zone « a » correspond à la stabilité de l'eau : les réactions de dissolution-précipitation ne sont réalisables que dans cette zone. La présence de sels et/ou d'eau peut entraîner une diminution du pH de la solution interstitielle, modifiant ainsi l'équilibre des phases. Pour un pH inférieur à 9, la couche de passivation est rompue, l'état du fer le plus stable est la forme oxydant Fe^{2+} .

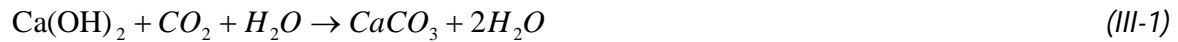
On distingue généralement deux facteurs responsables de l'amorçage de la corrosion : la carbonatation et la présence de chlorures au niveau de l'acier.

2. La corrosion par carbonatation

Le dioxyde de carbone (CO_2) atmosphérique pénètre dans le matériau par diffusion à travers le réseau poreux. L'état de saturation est un facteur déterminant en ce qui concerne le niveau de carbonatation ; trois cas peuvent être envisagés (Raharinaivo et al., 1998) :

- Le réseau poreux est saturé : la diffusion du CO_2 est très faible.
- Le béton est très sec : la diffusion est rapide mais l'absence d'eau limite les réactions de carbonatation.
- La carbonatation est optimale pour une humidité relative d'environ 60%, le CO_2 diffuse rapidement dans le pore puis réagit avec les molécules d'eau adsorbées à la surface du pore.

Le CO_2 ainsi diffusé réagit avec les principaux hydrates, notamment la portlandite selon la réaction suivante (III-1) :



Le calcium Ca^{2+} est dissout et passe en solution, abaissant la basicité de la solution interstitielle jusqu'à un pH inférieur à 9, l'acier est alors dépassivé. Dès lors, les armatures s'oxydent selon l'équation (III-2) :



Le fer ainsi formé réagit avec les différents constituants du béton pour former les produits de corrosion tandis que les électrons se recombinent à la cathode selon la réaction (III-3) :



Ce processus est ainsi alimenté jusqu'à la corrosion complète de l'armature, la corrosion par carbonatation est dite « généralisée ».

3. La corrosion par les chlorures

Les chlorures, tout comme les carbonates, peuvent au-delà d'une certaine concentration ($C_{critique}$) au niveau de l'acier être responsable de l'amorçage de la corrosion. Bien que relativement controversée, la concentration seuil est estimée (ACI, 1999) entre 0.025% et 0.03% de la masse du béton en chlorure libre. Certains auteurs (Raharinaivo et Al., 1999) préfèrent plutôt définir un seuil critique par le rapport $[Cl^-] / [OH^-]$, exprimant la teneur en Cl^- en fonction de la basicité de la solution interstitielle au niveau de l'armature : il est admis que la corrosion est amorcée lorsque ce taux est supérieur à 0.6. La figure III-3 (Tuutti, 1982) est un schéma décrivant les différentes étapes du processus de corrosion en fonction de la concentration en chlorures au niveau de l'armature.

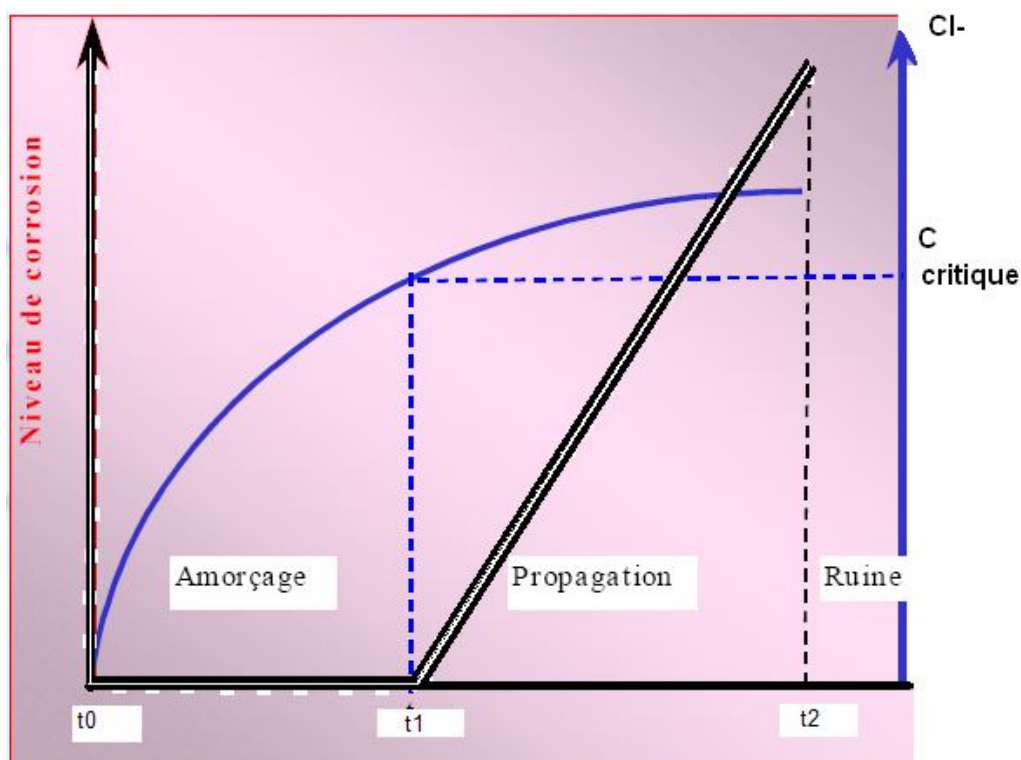


Figure III-3 : Modèle de Tuutti (1982)

Ce graphique est paramétrique : le niveau de corrosion (courbe en trait double) est représenté pour une évolution de la concentration en Cl^- donnée (courbe en trait simple). Deux phases sont considérées dans ce modèle, l'amorçage puis la propagation. La première correspond au temps mis par les chlorures pour pénétrer dans le béton d'enrobage jusqu'aux aciers (de t_0 à t_1). Durant cette phase, le film passif protège toujours l'acier, ce qui explique pourquoi le niveau de corrosion reste nul. Lorsque les chlorures sont en concentration suffisante à l'acier ($C_{critique}$ à t_1), la couche de passivation est détruite et la corrosion débute. La deuxième phase (de t_1 à t_2) traduit une propagation de cette corrosion pouvant aboutir dans les cas les plus sévères à la rupture de la structure.

Les chlorures pénètrent généralement par diffusion dans le matériau poreux et peuvent être soit liés physiquement, lorsqu'ils sont par exemple absorbés sur les C-S-H, soit liés chimiquement par réaction avec les aluminates de calcium (III-4) :



La figure III-4 (Duval, 1992) récapitule les conditions favorables à l'apparition de la corrosion « par piqûres » ainsi que les principales réactions mises en jeu.

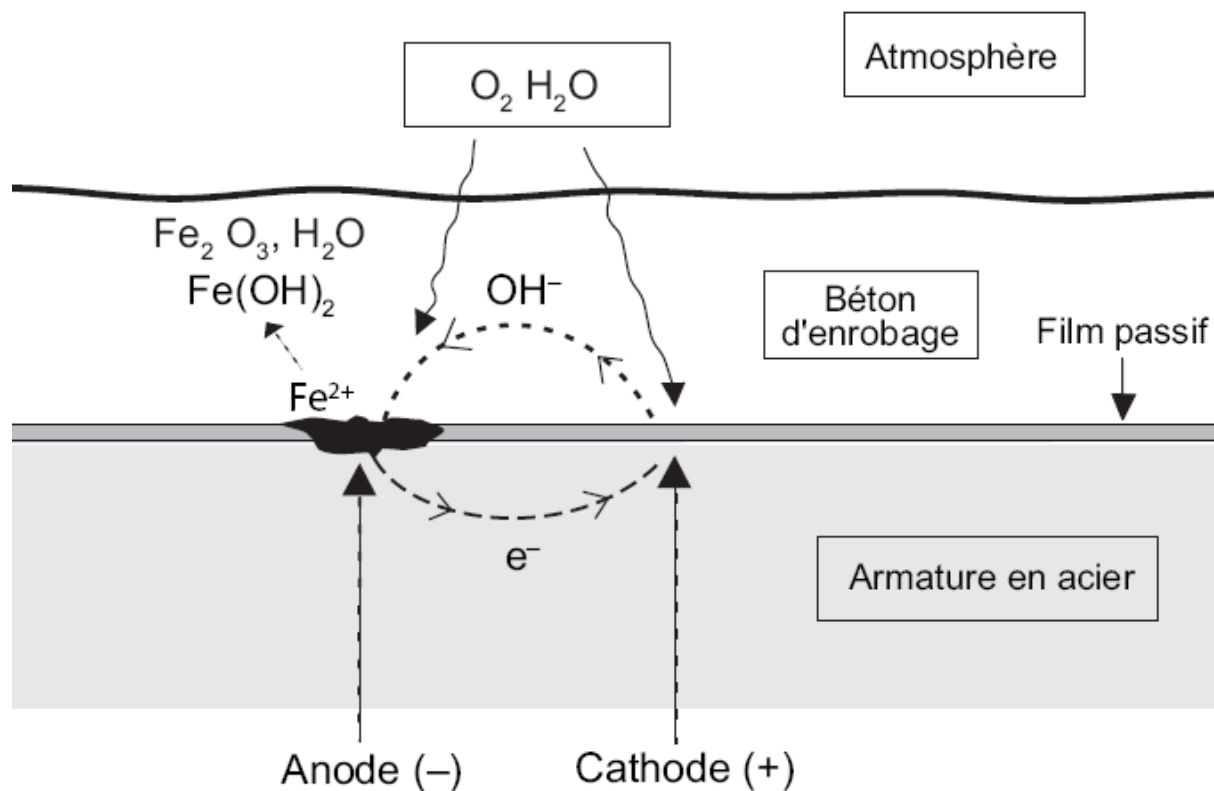


Figure III-4: Schéma récapitulatif de la corrosion « par piqûres » (Duval, 1992)

Des hydroxydes ferrosiques $[Fe^{2+}_3 Fe^{3+}(OH)_8]^+ [Cl.H_2O]^+$, nommés communément « rouille verte » en raison de leur couleur verdâtre peuvent se former et sont caractéristiques de la corrosion par les chlorures.

Finalement, les cinétiques d'amorçage de la corrosion diffèrent suivant l'agent agressif considéré : il est admis que pour des quantités importantes en Cl^- ou CO_2 , les cinétiques seront plus rapides dans le cas d'une attaque par les chlorures que par carbonatation. Cela s'explique en partie par le fait que la carbonatation en entraînant la formation de calcite ($CaCO_3$) dans le matériau diminue le pH mais obstrue également la porosité, limitant ainsi la pénétration ultérieure de CO_2 (Cowie et Glasser, 1992). De même, il a été montré que les produits formés varient suivant les conditions d'amorçage. Néanmoins, les désordres occasionnés sur la structure peuvent être très importants, et ce indépendamment du type de corrosion, affectant ainsi sa durée de vie ou de service.

4. Les désordres résultant de l'attaque

La corrosion affecte la durabilité des armatures mais aussi celle du béton. La conséquence globale résultante vis-à-vis de la structure est une diminution de ces performances en service.

La figure III-5 (Cairns et Millard, 1999) synthétise les principaux phénomènes observables ainsi que les désordres engendrés par la corrosion sur une structure en béton armé.

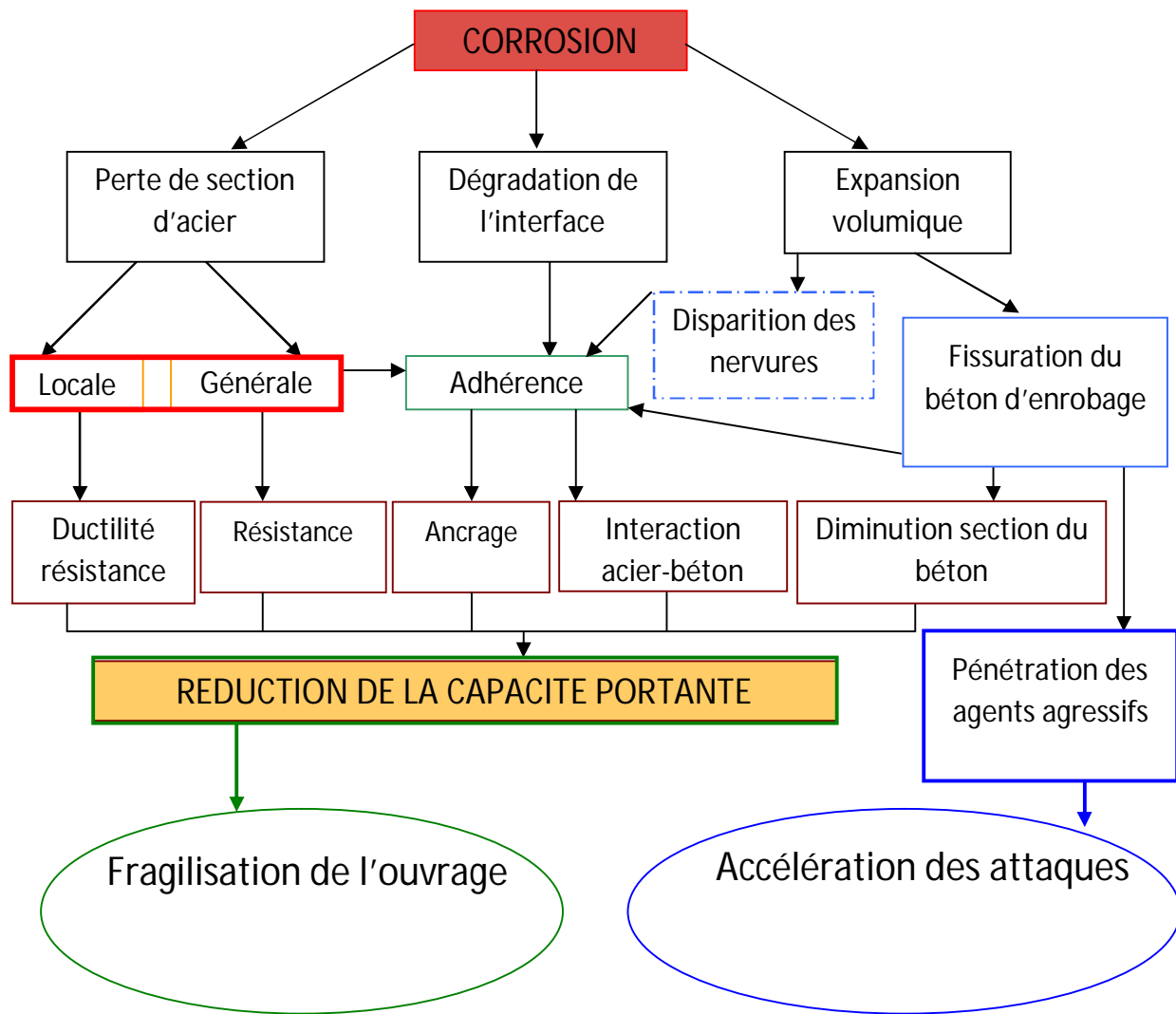


Figure III-5 : Schéma des différents effets de la corrosion sur un ouvrage en béton armé (Cairns et Millard, 1999)

Ce schéma reprend les principales conséquences de la corrosion des armatures à savoir la perte de section d'acier, la dégradation de l'interface acier – béton et la formation de produits expansifs.

La consommation de l'acier entraîne une diminution significative de sa section : dès lors que l'acier est dépassivé, le fer s'oxyde selon la réaction évoquée auparavant (III-2). La corrosion locale caractéristique de l'attaque par les chlorures augmente la fragilité de l'acier, la rupture sous contraintes s'effectuera préférentiellement à cet endroit. Si la corrosion est généralisée à l'ensemble de l'armature, les efforts (notamment de traction) ne sont plus repris, les propriétés mécaniques de la structure s'en trouvent nettement diminuées. Ces deux phénomènes aboutissent à la réduction de la capacité portante et donc à la fragilisation globale de la structure.

Le deuxième désordre résultant de la corrosion est la dégradation de l'interface acier/béton. Or, pour une transmission efficace des efforts du béton à l'acier, il est nécessaire d'avoir une adhérence

optimale entre ces deux matériaux et donc une interface acier/béton non endommagée. Si cette transmission des efforts ne peut se faire correctement, on observe une réduction de la capacité portante globale de l'élément.

Le dernier cas exposé dans ce schéma concerne la formation de produits de corrosion expansifs. Les produits de corrosion ayant un volume jusqu'à dix fois supérieur aux produits initiaux, il y a création de contraintes dans le matériau aboutissant à la fissuration du béton d'enrobage. Les deux effets notables sur la structure sont, d'une part, la diminution de la section efficace du béton participant à la reprise de l'effort (notamment en compression) et, d'autre part, l'accélération de la pénétration des chlorures et plus généralement des espèces agressives au sein du matériau fissuré accélérant de ce fait les attaques.

Finalement, les désordres macroscopiques observables sur la structure résultent généralement d'un couplage des différents effets présentés.

B. L'essai de corrosion accélérée

L'orientation vers un scénario d'attaque chimique multi-espèces (SO_4^{2-} et Cl^-) s'est opérée à la suite d'une étude numérique sur la répartition du champ électrique dans un élément en béton armé. Cette étude a montré que les aciers d'armatures connectés par des épingles se comportent comme une cage de Faraday, le champ électrique en leur sein étant nul. En l'absence de discontinuité dans la cage d'armature, les sulfates pénétreront alors sous champ électrique uniquement sur les premiers centimètres du béton de peau, limitant ainsi très fortement l'efficacité de l'attaque sulfatique accélérée.

La corrosion accélérée a été choisie pour les désordres qu'elle engendre sur le matériau composite béton armé, le principal objectif étant de rompre la continuité électrique par la consommation partielle ou totale des armatures. Après une brève revue des différentes méthodes existantes, nous nous intéresserons plus particulièrement à celle que nous avons retenue pour notre problématique.

1. Les différentes méthodes d'accélération de la corrosion

Sur site, les ouvrages sujets à la corrosion ne développent des désordres observables qu'au bout de 10, voire 20 ans de service : des faibles cinétiques de réaction ne permettent pas aux chercheurs d'étudier les phénomènes. Pour ces raisons, différents auteurs ont mis au point des essais permettant d'accroître considérablement les cinétiques de corrosion. Ouglova (2004) rappelle au cours de son étude les principales méthodes :

a. Accélération par cycles immersion-séchage

L'alternance d'un bain chloré et du séchage en étuve (50 °C) permet d'accélérer la pénétration de l'agent agressif ainsi que celle de l'oxygène (Castel, 2000). Le mécanisme principal de pénétration n'est plus dans ce cas la diffusion mais la convection. Les cinétiques restent cependant plus lentes que celles des autres essais accélérés présentés par la suite.

b. Accélération par mise en contact d'un brouillard salin

Cette méthode est notamment utilisée au LMDC depuis plus de 30 ans (François et al., 2006) afin d'étudier plus finement les mécanismes de corrosion. Le principal inconvénient de cet essai est qu'il nécessite des moyens de mise en œuvre considérables.

c. Accélération par carbonatation du béton

Les corps d'épreuve sont placés dans une enceinte à forte teneur en CO_2 et dont l'humidité relative est contrôlée (Levy, 1990) généralement entre 50 et 80 %. Cet essai est faiblement répandu en raison de son coût élevé.

d. Accélération par application d'un champ électrique

Il est nécessaire de distinguer au préalable deux essais différents de par leurs conditions expérimentales mais aussi de par les résultats obtenus. Tout d'abord, on peut appliquer une tension à une éprouvette armée immergée dans une solution chlorée par le biais de 2 électrodes externes, l'armature de l'éprouvette n'étant pas dans ce cas polarisée. Le phénomène ainsi accéléré est la pénétration des chlorures, dont la force motrice prédominante n'est plus la diffusion mais la migration sous champ électrique externe. La conséquence au sein du matériau est l'augmentation des cinétiques de dépassement de l'acier, les cinétiques de corrosion sont quant à elles inchangées. Le deuxième type d'essai utilisé est la polarisation de l'acier, en présence ou pas d'une solution saline. Le fait de polariser l'armature permet d'obtenir, comme pour l'essai précédent, une accélération des cinétiques de dépassement, mais aussi une accélération de la corrosion une fois que celle-ci est amorcée. Cela est dû à la polarisation de l'acier en anode, abaissant ainsi son potentiel et permettant de maintenir une activité chimique élevée. Cet essai est celui retenu, il sera plus amplement détaillé par la suite.

2. L'essai de corrosion accélérée par polarisation de l'armature

La méthode retenue réside en l'application d'une tension électrique entre l'armature de l'élément BA considérée alors comme anode (+) et une contre électrode (-) placée sous ou autour de l'échantillon.

Ce dispositif engendre l'effet inverse à la protection cathodique à courant imposé, soit la dépassement puis la consommation de l'armature suivant la réaction vue précédemment (Eq. III-2). Les électrons nécessaires à l'induction du courant proviennent de la dissolution de l'armature, Fe^{2+} se recombinaient ensuite pour former les produits expansifs. La figure III-6 présente le montage choisi par Rossignolo et Agnesini (2004) pour réaliser un essai de corrosion accélérée.

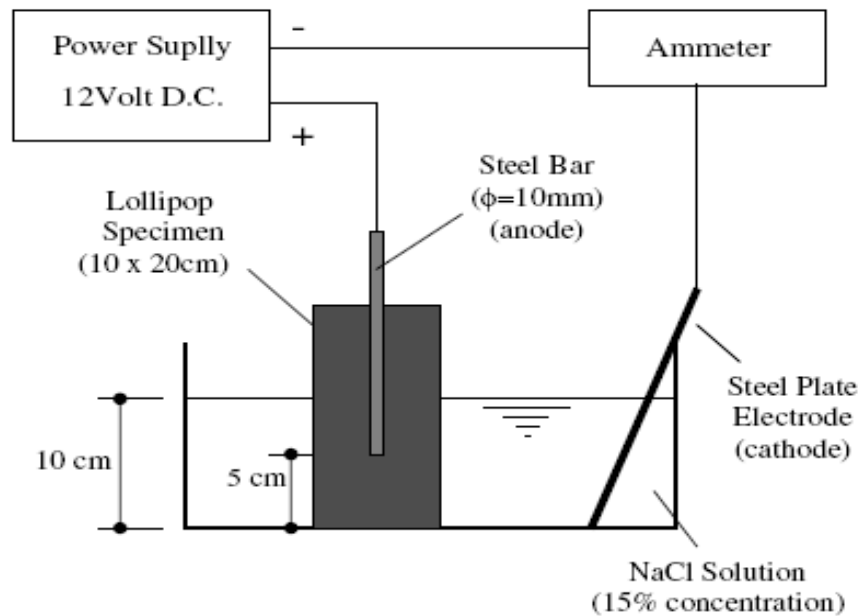


Figure III-6 : Schéma d'un essai de corrosion accélérée par polarisation de l'armature (Rossignolo et Agnesini, 2004)

Différents auteurs utilisent cet essai pour accélérer les phénomènes de corrosion. Cependant, en fonction des phénomènes qu'ils souhaitent engendrer, ils n'utilisent pas tous les mêmes conditions expérimentales. Voici donc une étude des principaux paramètres à considérer pour cet essai.

a. La tension (ou le courant) imposée

L'accélération de l'attaque réside dans la réalisation d'un circuit électrique au sein du matériau par le biais d'un générateur de tension. Si la DDP est maintenue constante, l'intensité du système varie au cours de l'essai en fonction de l'évolution de la résistivité électrique du matériau. Pour présenter le comportement électrique, certains auteurs préfèrent considérer la densité de courant ($J = [A] / [m^2]$) plutôt que l'intensité ($I = [A]$). L'intensité est dans ce cas rapportée à l'unité de surface de l'acier participant à la corrosion, cela permet ainsi par exemple de comparer des résultats obtenus sur des géométries d'éprouvettes différentes. La valeur de la densité de courant va conditionner d'une part les cinétiques d'essai mais aussi les phénomènes de corrosion engendrés. En effet, le fait d'imposer des courants très nettement supérieurs au courant induit au cours de la corrosion naturelle aboutit selon certains auteurs (Cabrera, 1996), à des mécanismes mais aussi des produits différents de ceux rencontrés sur site.

Le tableau III-1 est une synthèse des valeurs numériques des tensions, des intensités et des densités de courant de début d'essai choisies par différentes équipes de recherche pour réaliser l'essai de corrosion accélérée.

auteurs	Tension (en V)	Intensité (en mA)	Densité de courant (en A/m ²)
Nguyen et al., 2007			1
Yeih et Chang, 2005			0.8, 1.2 et 2
Saether et al., 2007			0.5, 1 et 2.5
Al-Zahrani et al., 2002	4	5	
Okba et al., 1997	12	3.5	
Gadve et al., 2008		100	17.41

Tableau III-1 : Tableau synthétique des densités de courant

D'après Andrade et al. (2002), la densité de courant rencontrée sur les ouvrages affectés par la corrosion « naturelle » se situe entre 0,001 et 0.01 A/m², ces valeurs étant très nettement inférieure à celles utilisées au cours des essais de corrosion accélérée. Cependant, une partie des auteurs a choisi une densité de courant modérée, comprise entre 0.5 et 2.5 A/m² (Nguyen et al. 2007, ...) afin d'accélérer les réactions de corrosion sans toutefois modifier fondamentalement la nature des produits formés ainsi que les mécanismes mis en jeu. A l'inverse, Gadve et al. (2008), en appliquant une densité de courant de 17.41 A/m² souhaitent accélérer le plus fortement possible les cinétiques de dépassement et de réaction, au détriment des produits formés. Nous nous plaçons dans ce dernier cas pour notre étude, le respect des phénomènes naturels n'étant pas du tout une contrainte puisque le but de l'essai est principalement d'attaquer le plus sévèrement possible notre matériau. Pour ces raisons, nous avons choisi une densité de courant importante, semblable à celle utilisée par Gadve et al. (2008) soit $J \approx 18 \text{ A/m}^2$.

b. La présence de chlorure

Le fait de polariser l'armature de l'éprouvette en anode entraîne la modification de son potentiel électrique, la couche de passivation devient alors instable : la présence de chlorure ne semble donc pas nécessaire à l'accélération des phénomènes de corrosion. Cependant, certains auteurs considèrent que la présence de chlorure (emmenés initialement par l'eau de gâchage ou contenus

dans la solution) améliore encore les cinétiques de corrosion accélérée. Ainsi, Yüzer et al. (2007) ont réalisé des essais de corrosion accélérée sur des bétons dont la quantité de chlorure initialement apportée varie. Voici l'état des armatures à la suite de ces essais faisant varier la teneur en chlorure (figure III-7) :

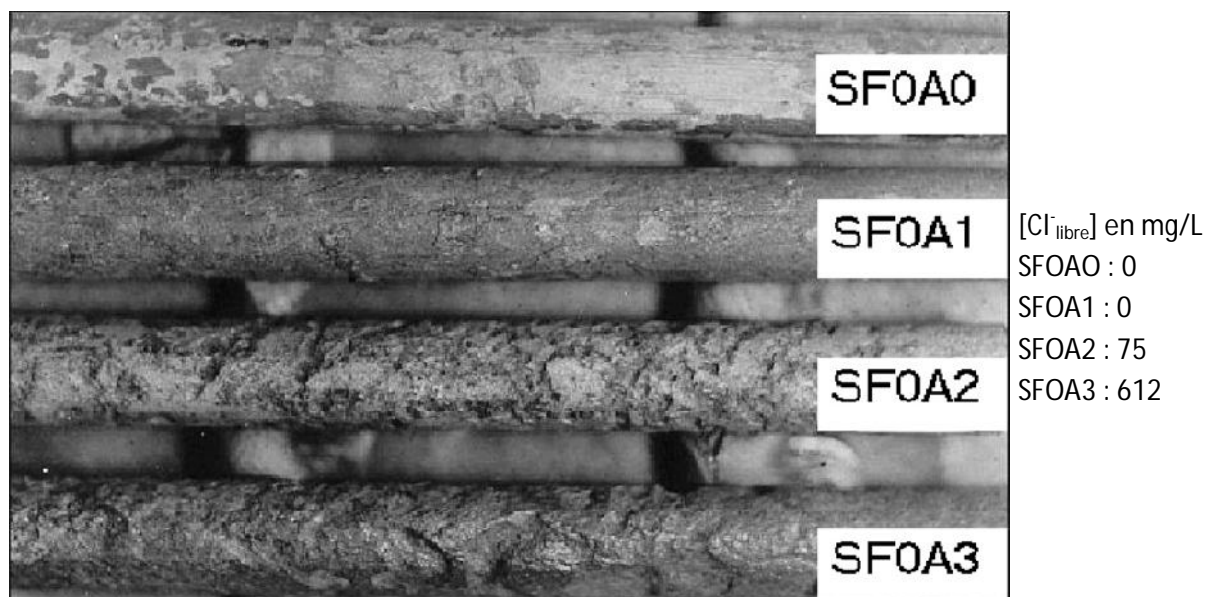


Figure III-7: Effet de la concentration en chlorures sur la corrosion des armatures (Yüzer et al., 2007)

Les aciers soumis à l'essai en l'absence de chlorure ne sont pas dégradés tandis que ceux réalisés en présence d'une grande quantité de sel (notamment SFOA3) ont leur surface fortement corrodée : la sévérité de la corrosion semble directement proportionnelle à la teneur initiale en chlorure.

c. La nature et la géométrie de la cathode

La cathode ne nécessite pas de précaution particulière vis-à-vis du matériau utilisé : elle est uniquement le siège de réactions de réduction telle que celle décrite par l'équation III-3. Concernant sa géométrie, elle est généralement cylindrique afin « d'entourer » l'éprouvette elle aussi cylindrique: les transferts s'effectuent alors principalement suivant la direction radiale de l'éprouvette. L'objectif in fine étant la dégradation des épingles se trouvant dans le plan perpendiculaire à l'application du champ électrique, nous avons privilégié les transferts suivant la direction longitudinale de l'éprouvette, en optant dans notre étude pour une cathode surfacique circulaire placée sous l'échantillon.

3. Le comportement électrique au cours de l'essai

L'évolution de l'intensité au cours de l'essai ($i(t)$) est une information essentielle permettant de présumer des phénomènes majeurs s'opérant durant l'essai tels que la dépassement, l'amorçage ou le ralentissement de la corrosion. Elle peut permettre aussi, en fonction des objectifs d'étude, l'évaluation de la sensibilité de l'échantillon vis-à-vis de la corrosion par le calcul de la vitesse de corrosion. Dans la majorité des cas, il n'est pas nécessaire de poursuivre l'essai au-delà de la fissuration, la seule durée d'amorçage de la fissuration permettant de déterminer la vitesse de corrosion. La figure III-8 est un exemple de comportement électrique caractéristique de cet essai (Okba et al., 1997) :

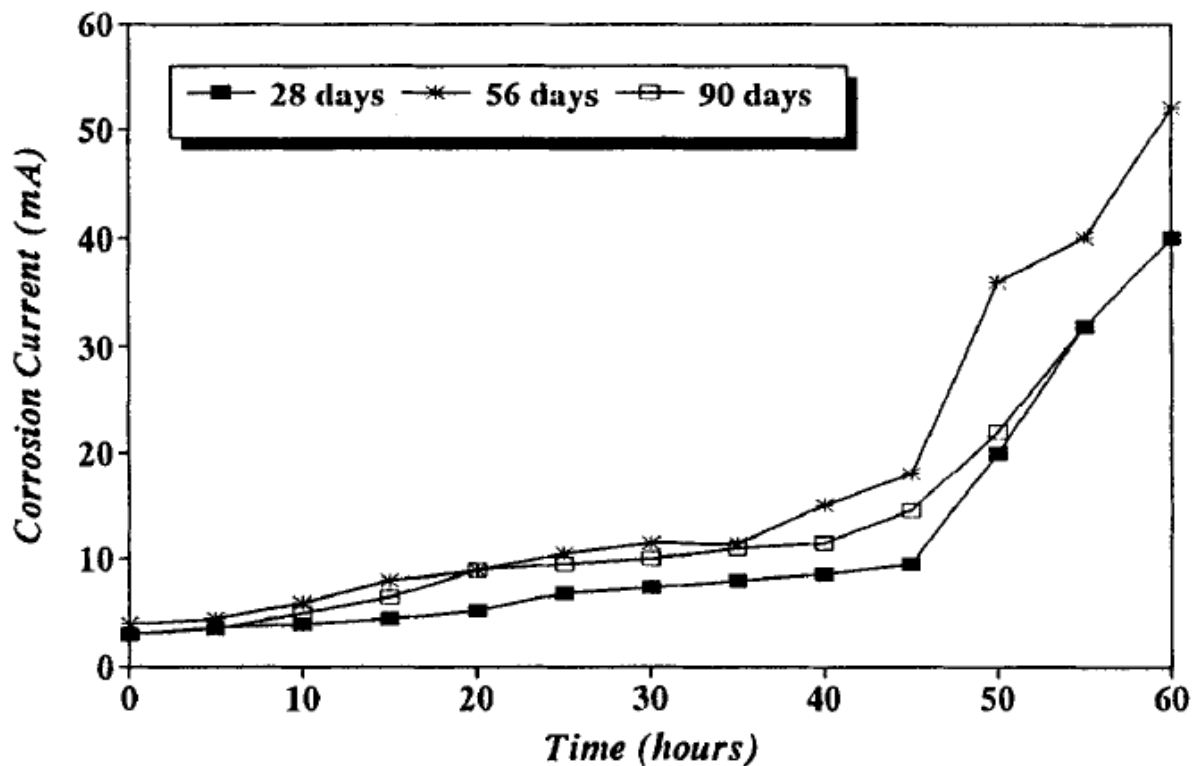


Figure III-8 : Evolution du courant de corrosion en fonction du temps pour différentes cures (Okba et al., 1997)

Les corps d'épreuve de ces essais sont des cylindres en béton de 10 cm de diamètre et de 20 cm de hauteur, armés d'un acier central et vertical ($\varnothing = 10$ mm) et soumis à 3 cures de 28, 56 ou 90 jours. Cet essai est réalisé à tension constante, soit 12 V imposée entre l'armature (anode) et la cathode externe par un générateur. Le courant initial se situe entre 3 et 4 mA. Ce dernier croît progressivement jusqu'à atteindre 10 mA à 45 heures d'essai. Par la suite, le courant augmente sensiblement jusqu'à atteindre 50 mA en fin d'essai. Cette nette élévation de l'intensité correspond à l'ouverture des premières fissures.

Lorsque l'essai est mené au-delà de l'ouverture des fissures, on peut obtenir le type de comportement observé par Al-Zahrani et al. (2002) (figure III-9).

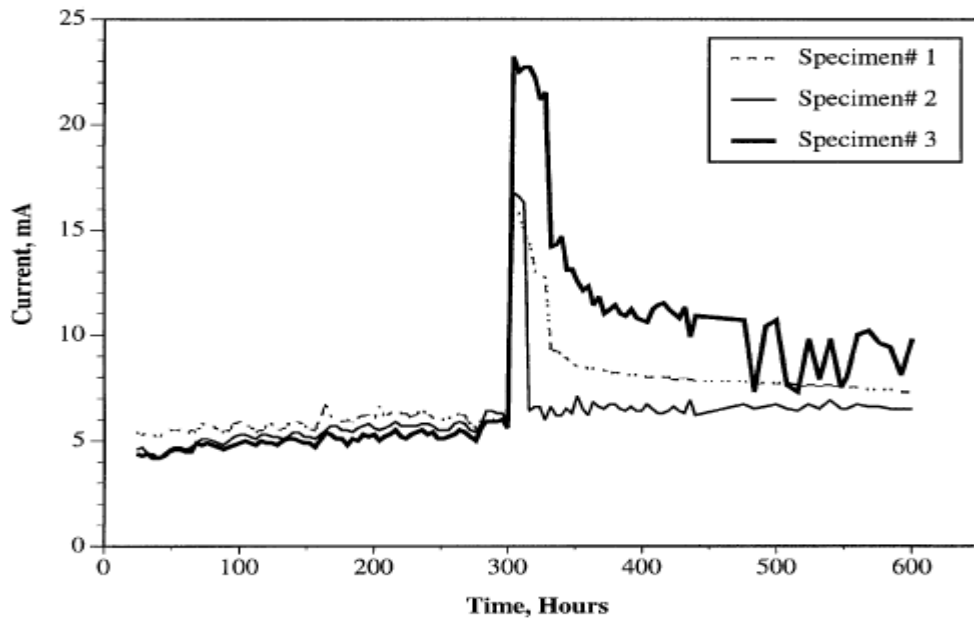


Figure III-9 : Comportement électrique durant un essai de corrosion accélérée (Al-Zahrani et al., 2002)

Des éprouvettes cylindriques (diamètre 7.5 cm et hauteur 15 cm) en béton armées d'une armature centrale et verticale sont utilisées pour ces essais. La DDP imposée entre l'anode (acier) et la cathode extérieure est maintenue à 4V. On peut noter qu'en début d'essai, le comportement électrique est similaire à celui présenté précédemment, soit une légère augmentation de l'intensité. Vers 300 heures, le courant augmente brusquement : la corrosion des armatures entraîne la formation de produits expansifs. Les pressions de formations engendrent la fissuration du matériau, la solution pénètre alors plus facilement dans le matériau et de ce fait la conductivité électrique augmente. Puis l'intensité diminue progressivement pour atteindre un palier en fin d'essai. Ce phénomène peut probablement s'expliquer par la consommation de l'armature en plusieurs points, des discontinuités électriques se créent localement, augmentant ainsi la résistivité électrique globale du système.

L'interprétation de ces essais reste cependant parfois difficile. En effet, comment expliquer des temps d'amorçage de la corrosion si différents (50 h pour Okba et al. (1997) et 300 h pour Al-Zahrani et al. (2002)) avec des conditions expérimentales à priori voisines ?

4. L'essai de corrosion accélérée retenu

a. Le dispositif

Le dispositif retenu pour accélérer les cinétiques de corrosion s'apparente à celui présenté précédemment (figure III-6). La principale différence provient de la cathode placée sous l'échantillon et non autour de ce dernier. La distance entre la cathode et l'éprouvette est d'environ 5 mm. La cathode en inox est reliée à la borne (-) du générateur tandis que l'extrémité de l'armature, nettoyée au préalable et recouvert de graisse conductrice, est reliée à la borne (+) du générateur. Nous avons choisi de réaliser l'essai à tension imposée et constante de manière à pouvoir corréler les phénomènes aux variations de l'intensité au cours de l'essai. La valeur de cette tension est choisie de telle sorte que l'on ait une intensité en début d'essai d'environ 100 mA (soit une densité de courant de $\approx 18 \text{ A/m}^2$ dans notre cas). La surface radiale de l'éprouvette est résinée afin de considérer les transferts uniquement dans le sens longitudinal. L'éprouvette est immergée au $\frac{3}{4}$ dans la solution électrolytique retenue. L'intensité est relevée périodiquement à l'aide d'une sonde couplée à un acquiiseur.

Un schéma de principe ainsi qu'une photo du dispositif sont présentés en figure III-10 :

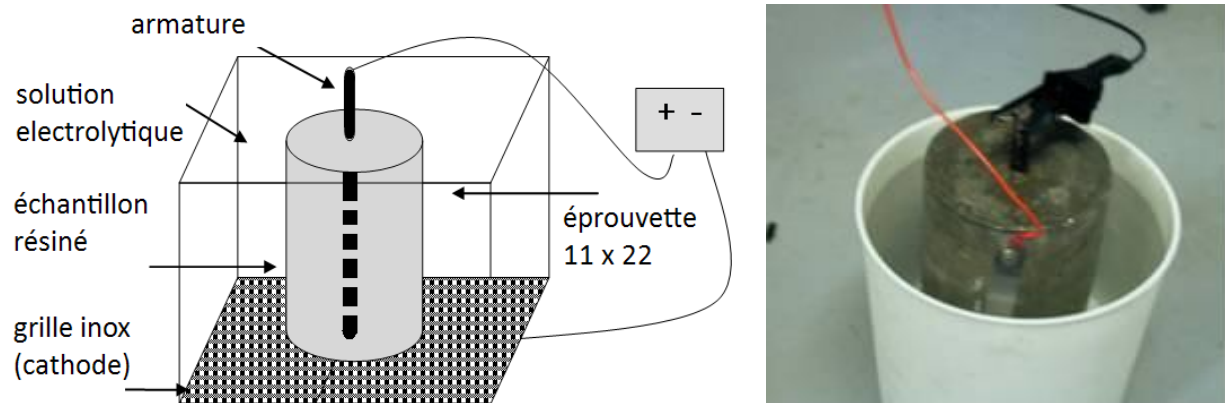


Figure III-10 : L'essai de corrosion

b. L'éprouvette armée (11 x 22 cm)

Les éprouvettes armées confectionnées pour réaliser ces essais de corrosion accélérée ont été présentées au chapitre I. A.. Il s'agit d'éprouvettes cylindriques en béton (11 X 22 cm) et armées d'un acier vertical, de diamètre 10 mm (fe E500) (figure I-1).

c. La solution électrolytique

Même si le seul fait de polariser l'acier en anode sacrificielle permet d'accélérer les cinétiques de réactions de corrosion, l'étude d'Yüzer et al. (2007) présentée précédemment montre que ces cinétiques sont nettement accélérées lorsque la solution électrolytique est une solution fortement chlorée. La solution ainsi retenue est du NaCl (33 g/L soit dans les conditions stœchiométriques 20 g/L de *Cl*). La corrosion accélérée avec uniquement de l'eau a néanmoins été testée durant les phases préliminaires : l'éprouvette n'avait toujours pas fissurée au bout d'un mois alors que des fissures apparaissent au bout de 2 semaines d'essai en moyenne dans le cas des solutions chlorées.

C. Les résultats

Différents essais de corrosion accélérée sont menés afin d'apprécier la faisabilité de la méthode ainsi que sa répétabilité. Le suivi de l'évolution électrique ainsi que les observations de l'éprouvette pendant et après l'essai permettent de mieux appréhender les mécanismes mis en jeu.

1. Le 1^{er} essai

Cet essai nous a permis de nous forger une première idée quant au comportement de l'éprouvette au cours de l'essai accélérée pour les conditions expérimentales énoncées précédemment.

a. Comportement électrique

L'évolution de l'intensité au cours de ce 1^{er} essai est présentée par la figure III-11.

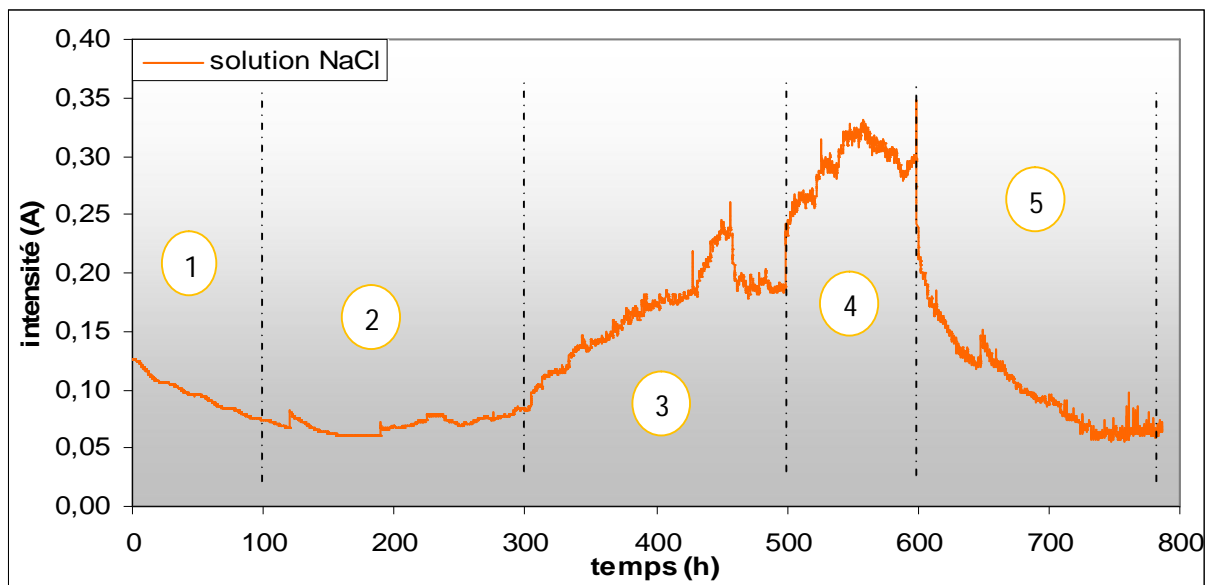


Figure III-11 : Comportement électrique au cours de l'essai

Nous observons cinq phases distinctes sur la courbe $i = f(t)$:

- Durant la première phase (0 à 100 h), l'intensité diminue légèrement pour atteindre 70 mA à 100 h. Nugue (2002) évoque la mise en équilibre du système vis-à-vis des solutions électrolytiques pour expliquer ce comportement initial. Cette hypothèse semble acceptable, on peut en effet penser que lors l'application du champ électrique, la force ionique varie entraînant par la même une variation de la conductivité électrique.
- La deuxième phase (de 100 à 300 h) correspond à une phase de latence, l'intensité n'évolue que légèrement. Le système étant à l'équilibre, les chlorures pénètrent dans le matériau par le réseau poreux jusqu'à l'acier, d'où la faible évolution de l'activité électrique.
- La corrosion débute dans la troisième phase (de 300 à 500 h) : les chlorures en concentration suffisante au niveau de l'armature rompent la couche passivante et protectrice de l'acier (cf. III. A. 1.). Nous avons vu précédemment que le mécanisme de corrosion réside en l'oxydation du fer selon la réaction (III. 2.). La production d'électrons permet d'entretenir la réaction et est responsable de l'augmentation de l'intensité observée durant cette phase.
- La quatrième phase (500 à 600 h) correspond à la fissuration du matériau : les produits de corrosion se sont formés depuis la troisième phase (300 h), s'accumulant dans le réseau poreux à proximité de l'interface acier – béton, exerçant des contraintes importantes sur le matériau. Lorsque celles-ci sont supérieures aux contraintes admissibles par le matériau, ce dernier se fissure. L'augmentation de l'intensité (> 300 mA) est due en partie à la pénétration de la solution électrolytique au travers de la fissure, augmentant ainsi fortement la conductivité électrique locale de la zone concernée par la corrosion, augmentant par la même l'intensité du système considéré.
- L'intensité diminue brutalement dans la dernière phase (> 600 h) : cette période de ralentissement témoigne d'une corrosion avancée voire achevée. Un produit hétérogène composé d'oxydes et d'hydroxydes ferriques mais aussi d'air, d'eau et de solution empli la

zone occupée autrefois par l'armature. Lorsque la corrosion a atteint un niveau important, l'intensité diminue en raison de la faible conductivité électrique du matériau néo-formé.

b. Les observations visuelles en cours d'essai

Les observations visuelles effectuées en cours d'essai confirment l'hypothèse énoncée précédemment vis-à-vis de l'initiation de la fissuration : une fissure unique dans le plan longitudinal de l'éprouvette est apparue au début de la quatrième phase (≈ 500 h), des produits de corrosion s'y sont ensuite rapidement formés (figure III-12) :



Figure III-12 : Eprouvette durant l'essai de corrosion accélérée

L'éprouvette étant immergée au $\frac{3}{4}$, la formation des produits de corrosion a lieu, comme l'on pouvait le pressentir, majoritairement à l'interface solution/air.

c. Les observations visuelles en fin d'essai

A l'arrêt de l'essai, l'éprouvette a subi un essai de fendage dans le plan de fissuration afin d'observer l'état de l'acier (figure III-13) :

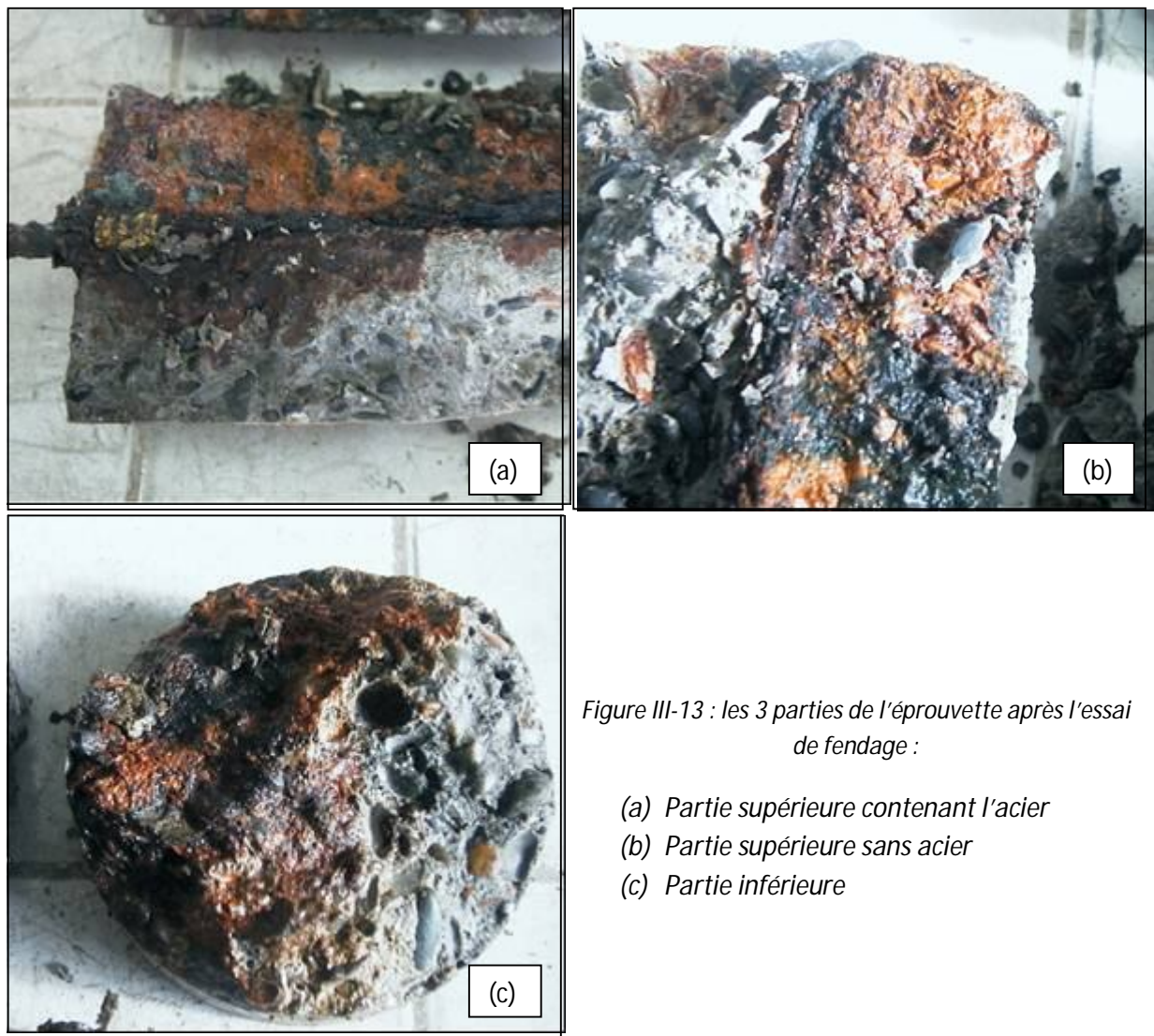


Figure III-13 : les 3 parties de l'éprouvette après l'essai de fendage :

- (a) Partie supérieure contenant l'acier
- (b) Partie supérieure sans acier
- (c) Partie inférieure

Sur le demi-cylindre contenant l'acier (correspondant à la partie supérieure de l'éprouvette soit (a) et (b), la quasi-totalité de l'armature est consommée, il reste uniquement la partie supérieure de l'acier servant à connecter l'éprouvette en tant qu'anode. La partie (c) est le béton d'enrobage et ne contient donc pas d'acier initialement : le plan de fissuration pour cette partie est perpendiculaire au précédent. Le béton a sur la majorité de l'éprouvette une couleur rouille, probablement en raison des produits formés durant l'essai de corrosion accélérée.

2. Le 2^{ème} essai

Un essai complémentaire mené dans les mêmes conditions que celles de l'essai précédent est réalisé afin de s'assurer de la pertinence des résultats obtenus. La figure III-14 récapitule le comportement électrique des deux essais successifs :

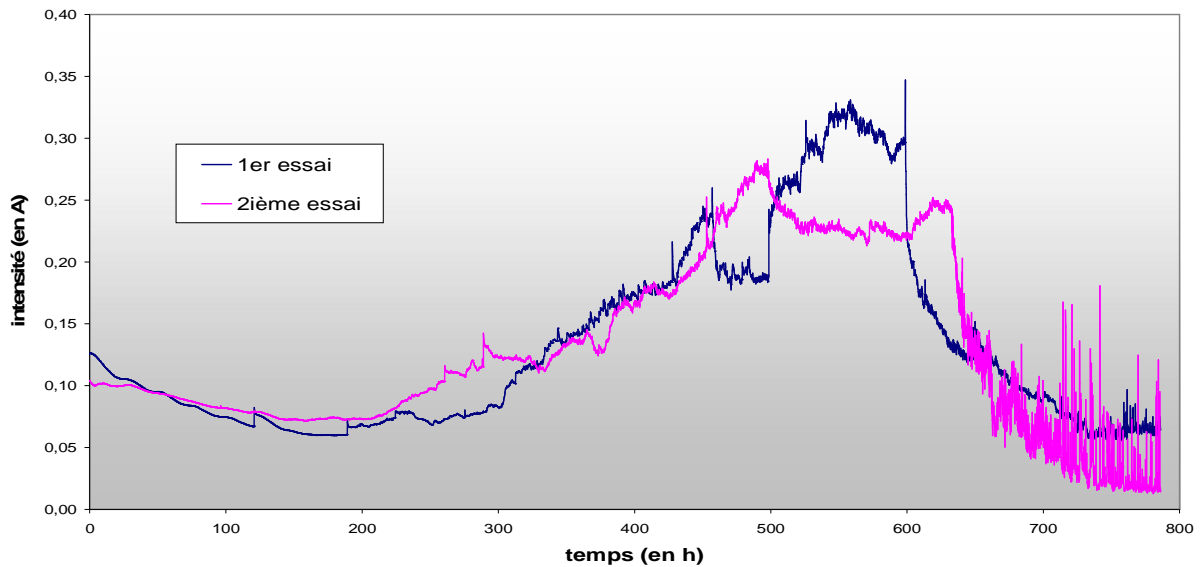


Figure III-14 : Comportements électriques des 2 essais

Les évolutions de l'intensité en fonction du temps sont globalement similaires pour les deux essais. On observe l'augmentation de l'intensité au delà de 300 h d'essai puis sa diminution à partir de 600 h. Les observations visuelles sont semblables à celles réalisées précédemment : la concordance de ces essais nous conforte quant à la répétabilité de l'essai.

Toujours dans un souci d'obtenir l'attaque la plus délétère et la plus rapide possible, l'action simultanée ou consécutive des deux espèces ioniques (Cl^- et SO_4^{2-}) est envisagée.

D. La corrosion accélérée au Cl^- et SO_4^{2-}

La première partie de ce chapitre est une revue bibliographie de l'effet de l'interaction des deux espèces sur la sévérité des attaques qu'elles produisent. La divergence des résultats observée dans la littérature nous a conduits à réaliser les essais comparatifs présentés en deuxième partie.

1. L'interaction des SO_4^{2-} avec Cl^-

Le béton armé étant un matériau composite, les conséquences des attaques par ces espèces ioniques sont différentes suivant le milieu considéré : le cas du béton uniquement puis celui du béton armé sont envisagés au cours de cette revue bibliographique.

a. Cas du béton

Le béton étant dépourvu d'armature, il est essentiellement soumis à l'attaque sulfatique lorsqu'il est en contact avec les sulfates et les chlorures : en effet, les SO_4^{2-} vont réagir avec les constituants de la matrice cimentaire (notamment les hydrates ainsi que le C_3A) pour former des produits expansifs et/ou non-liants. Quant aux Cl^- , ils peuvent être néfastes pour les armatures des structures mais par contre sans grande agressivité vis-à-vis de la durabilité du matériau béton. Ils peuvent cependant interagir avec la matrice cimentaire en se fixant chimiquement aux C_3A pour former des chloroaluminates et physiquement par adsorption sur les C-S-H.

Les deux principaux mécanismes se produisant durant l'attaque sulfatique sont la pénétration par diffusion des sulfates puis leur réaction avec la matrice cimentaire. Considérons tout d'abord le processus de pénétration des sulfates. Les auteurs s'accordent à dire que leur diffusion dans le réseau poreux est ralentie en présence des chlorures (Feldman et Beaudoin (1991), Tumidajski et Chan (1996), Dehwah et al. (2002)). En effet, les vitesses de pénétration dans le cas d'une diffusion multi-espèces sont ralenties par le potentiel de jonction liquide : ce dernier permet d'uniformiser les pénétrations des différentes espèces. Zuquan et al. (2007) déterminent le coefficient de diffusion apparent des Cl^- en fonction des solutions utilisées, soit uniquement des chlorures, soit des chlorures et des sulfates, au cours d'un essai d'immersion (figure III-15). Les éprouvettes prismatiques (4 x 4 x 16 cm) de béton sont conservées 60 jours en salle humide avant la réalisation des essais. Le terme « composite solution » fait référence à une solution mixte sulfate-chlorure soit 21 g/L en Cl^- ($NaCl$) et 33.8 g/L en SO_4^{2-} (Na_2SO_4).

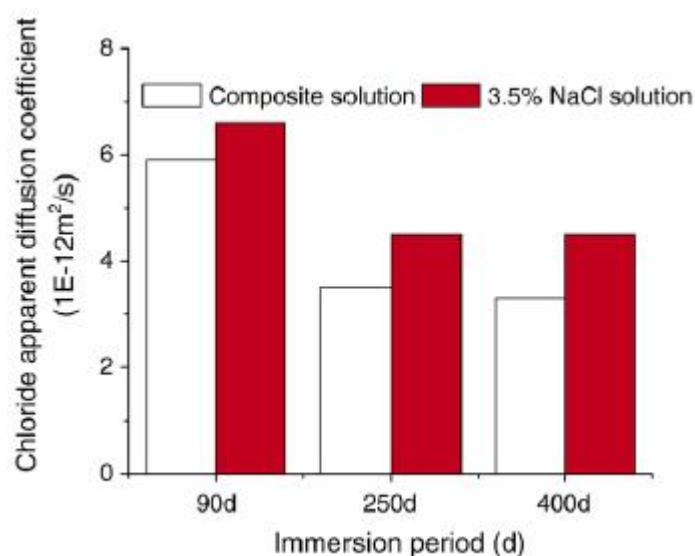


Figure III-15 : Coefficient de diffusion apparent des Cl^- (Zuquan et al., 2007)

On constate que la diffusion des Cl^- est toujours plus faible en présence des SO_4^{2-} . Cela peut s'expliquer par le fait que la diffusion des deux anions en présence est ambipolaire, la diffusion du plus rapide étant limitée à celle du plus lent (Pelcé, 2000) par le potentiel de jonction liquide.

Il faut cependant souligner le fait que le phénomène majoritaire régissant le transport de l'espèce ionique dans notre essai est la migration, alors que ces hypothèses sont établies pour un essai

d'immersion dont le phénomène principal est la diffusion; les différentes études abordées n'ont pas permis de dire si les hypothèses énoncées précédemment sont applicables à notre cas.

Concernant la deuxième étape qui est la réaction des sulfates avec les constituants du béton (essentiellement les C_3A), les auteurs présument d'une concurrence lors de la présence simultanée des deux espèces. Tout d'abord, les Cl^- diffusent plus rapidement et réagissent donc les premiers avec les C_3A afin de former des sels de Friedel. La quantité de C_3A anhydre disponible pour l'attaque sulfatique est ainsi nettement plus faible (Zuquan et al., 2007), les deux espèces ioniques sont en compétition. Par ailleurs, des analyses de la microstructure réalisées par ces mêmes auteurs montrent que l'ettringite secondaire formée en présence des chlorures est non-expansive (figure III-16) :

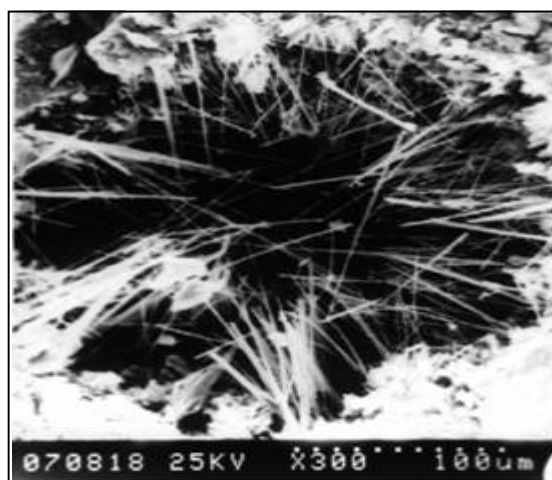


Figure III-16 : Observation de la microstructure après l'essai d'immersion (Zuquan et al., 2007)

Sur ce cliché, on constate que de l'ettringite secondaire se forme dans un volume vide, probablement un pore capillaire : l'ettringite a donc la possibilité de cristalliser sans engendrer de contrainte dans le matériau. Le fait qu'en plus elle soit fibreuse ne lui confère aucune propriété expansive. Al-Amoudi et al. (1995) ont mesuré les variations dimensionnelles de mortiers immergés dans une solution sulfatée à 2.1 % de SO_4^{2-} ainsi que dans une solution sulfate-chlorure soit 2.1 % en SO_4^{2-} + 15.7 % en Cl^- (Figure III-17).

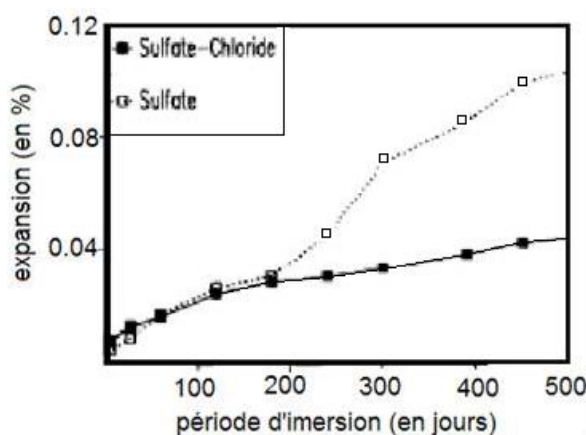


Figure III-17 : Expansion des échantillons pendant l'essai d'immersion (Al-Amoudi et al., 2007)

Durant les 200 premiers jours, les expansions sont faibles : cette période correspond à la pénétration des sulfates au cœur du matériau. La solution d'immersion n'a que très peu d'influence sur l'expansion du matériau. Au-delà de cette période, les expansions pour les échantillons au contact avec la solution sulfatique augmentent brutalement (expansions de l'ordre de 0.1 % à 500 jours) tandis que les expansions pour les échantillons au contact de la solution mixte restent très faibles (0.04 % pour la solution sulfate – chlorure). La formation de produits sulfatiques expansifs tels que l'ettringite ou le gypse peut expliquer ces fortes expansions dans le premier cas. La présence des chlorures minimiserait donc dans le second cas la formation de ces produits expansifs, ce qui est en adéquation avec l'hypothèse énoncée auparavant.

Cette première partie sur l'attaque sulfatique dans le matériau béton montre qu'elle est moins sévère en présence des chlorures. La compétition entre les espèces a deux effets : le ralentissement de la diffusion des sulfates dans un premier temps puis la limitation de la formation de produits expansifs dans un deuxième temps.

b. Cas du béton armé

Le béton armé est différent du béton dans le sens où, en plus d'être susceptible de subir l'attaque sulfatique, il est également vulnérable par la corrosion de ses armatures. Les zones de réactions ainsi que les éventuelles dégradations résultant de ces pathologies sont différentes : les Cl^- corrodent les armatures tandis que l'attaque sulfatique dégrade la matrice cimentaire.

Dehwah et al. (2002) présentent une étude sur la corrosion d'éprouvettes de béton armé en présence de solutions chlorées contenant ou pas des sulfates. Les auteurs ont étudié la sévérité de la corrosion des aciers en mesurant le potentiel de corrosion ainsi que la densité du courant de corrosion. En effet, tout comme pour l'attaque sulfatique, on peut distinguer deux étapes dans la corrosion : initiation de la dégradation avec la pénétration de l'agent agressif, Cl^- et/ou CO_2 en concentration suffisante à l'armature, puis propagation des dégradations.

L'amorçage de la corrosion peut être déduit des relevés du potentiel de corrosion. En effet, au début de cette période, l'acier est dépassivé, son potentiel électrique chute brusquement. La figure III-18 présente les potentiels de corrosion relevés à différentes échéances pour différentes solutions d'immersion contenant chacune 5 % de NaCl ainsi que 0, 1, 2.5 ou 4 % de SO_4^{2-} :

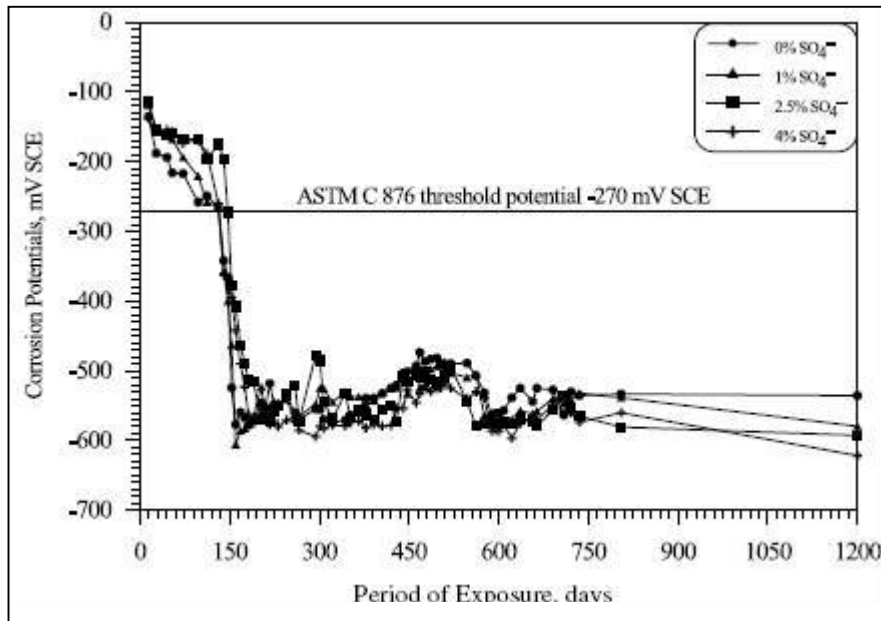


Figure III-18 : Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour 4 solutions d'immersion (Dehwah et al., 2002)

On constate une chute brutale des potentiels à 150 jours d'immersion quelle que soit la solution utilisée : la présence de sulfate ne semble donc pas influencer sur la période d'amorçage de la corrosion.

Dans la deuxième partie de l'étude, Dehwah et al. (2002) analysent l'évolution de la densité de courant en fonction du temps, indicateur de l'activité de corrosion (Figure III-19) :

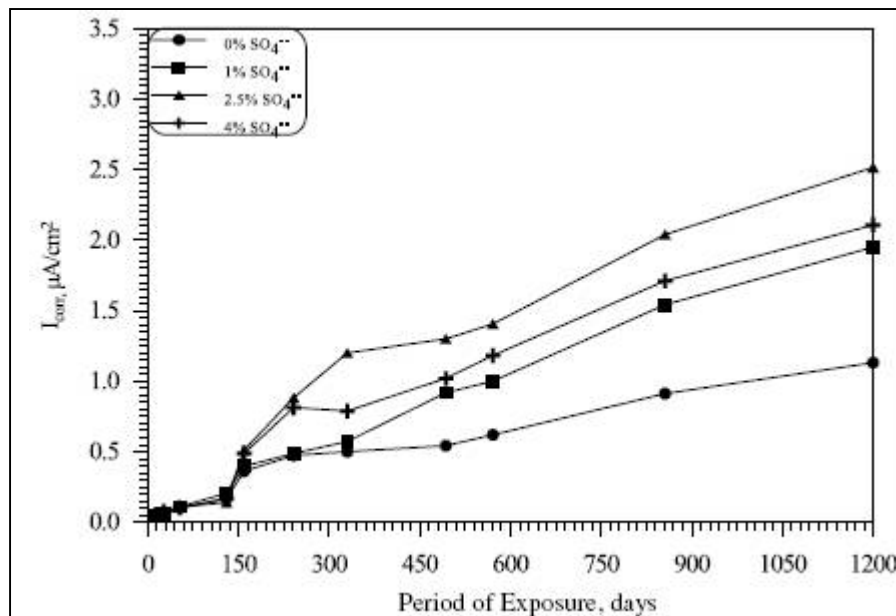


Figure III-19 : Evolution de la densité de courant de corrosion en fonction du temps pour 4 solutions d'immersion (Dehwah et al., 2002)

On constate que la densité de courant augmente avec la concentration en sulfate, pour $[SO_4^{2-}]$ variant de 0 à 2.5%. La densité de courant dans le cas de la solution la plus concentrée (4% en SO_4^{2-}) est légèrement inférieure à celle obtenue pour 2.5% en SO_4^{2-} . La tendance est donc une amplification de la corrosion en présence des sulfates, même si elle semble atteindre une limite pour les fortes concentrations. Les auteurs attribuent ce comportement à la moins grande disponibilité du C_3A anhydre en présence des sulfates. En effet, la formation d'ettringite secondaire au cours de l'attaque sulfatique consomme une partie des grains de C_3A anhydres, limitant ainsi la fixation chimique des chlorures aux C_3A : il y a donc plus de chlorures libres, ce qui a pour effet d'augmenter la conductivité électrique du matériau. D'autres auteurs (Polder, 2000) avaient établi le lien entre la résistivité du système et la densité de courant de corrosion : le modèle de Bazant (1979) utilise par exemple une relation considérant la densité de courant de corrosion inversement proportionnelle à la résistivité électrique du système.

En résumé, la présence de sulfate au cours de l'essai de corrosion de béton armé par immersion dans des bains chlorés ne semble pas agir sur la période d'amorçage de l'attaque. Par contre, les sulfates accélèrent la corrosion par la suite.

La présence des deux espèces dans le béton armé semble donc avoir un effet ambivalent sur la sévérité des attaques : l'attaque sulfatique est diminuée mais la corrosion paraît être accélérée par la suite. De plus, les essais présentés ont pour point commun d'être des essais d'immersion, donc de diffusion car les matériaux sont saturés alors que l'essai de corrosion accélérée est un essai de migration. On a vu que les mécanismes peuvent varier sensiblement suivant les deux modes de transfert. Pour ces raisons, des essais comparatifs de corrosion accélérée avec une solution sulfate-chlorure ont été réalisés.

2. 1^{er} essai $Cl^- + SO_4^{2-}$

a. Comportement électrique

La figure III-20 présente le comportement électrique pour le nouvel essai ainsi que celui obtenu auparavant :

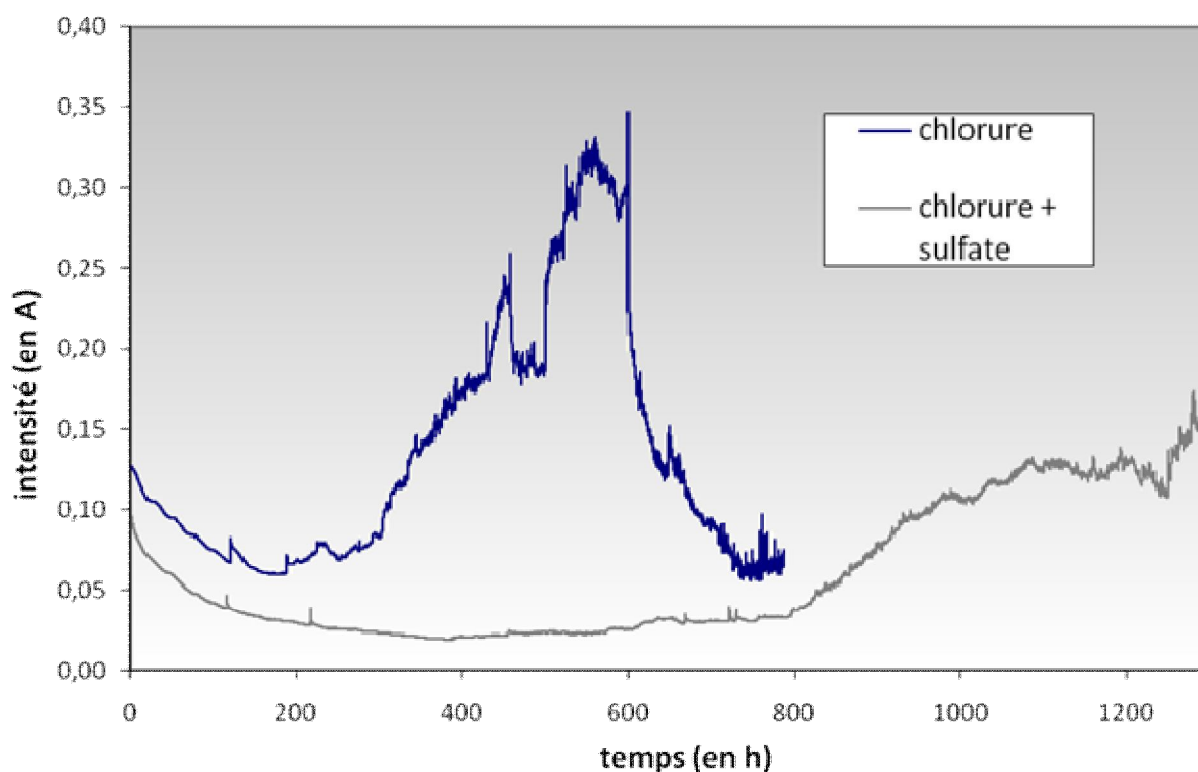


Figure III-20 : Comportement électrique au cours de l'essai de corrosion accélérée pour différentes solutions

Nous avons vu précédemment que la propagation de la corrosion s'accompagne d'une augmentation de l'intensité : cette phase est obtenue nettement plus tard (≈ 800 h) pour l'essai avec la solution chlorure-sulfate que pour l'essai avec uniquement des chlorures (≈ 300 h). La dépassement de l'acier nécessite une concentration seuil en chlorure. Une des explications aux différences de cinétique peut être la vitesse de transfert de l'espèce ionique dans la solution porale : la pénétration des chlorures est ralentie par les sulfates. Cette hypothèse est en accord avec celle rencontrée dans la littérature.

b. Observations visuelles en cours d'essai

Contrairement aux essais avec uniquement des chlorures, la fissuration de l'éprouvette avec la solution chlorure-sulfate n'engendre pas dans un premier temps de produits de corrosion (figure III-21). Les produits de corrosion ne viennent emplir la fissure que dans un second temps (figure III-22) :



Figure III-21 : Fissuration à 400 h



Figure III-22 : Fissuration à 900 h

Les différences de fissuration peuvent expliquer en partie les différences obtenues sur les comportements électriques. Pour limiter les artefacts engendrés par les variations de la conductivité électrique à l'interface solution-matériau, nous avons décidé de réaliser des essais complémentaires sur des éprouvettes gainées par des feuilles de carbone.

3. Les essais complémentaires

a. Les éprouvettes

Une première couche de résine est appliquée sur la face radiale de l'éprouvette (figure III-23 (a)) puis la feuille de carbone (figure III-23 (b)) est plaquée sur le matériau. Enfin, une dernière couche de résine consolide l'ensemble.

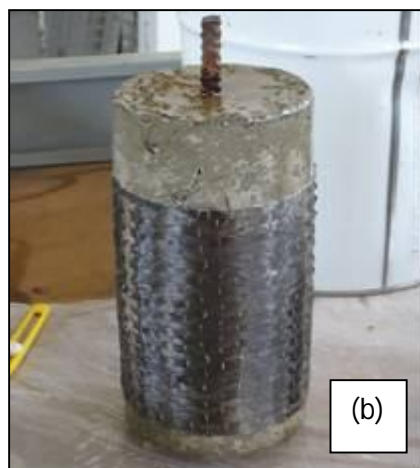


Figure III-23 : Etapes de préparation du gainage des éprouvettes

b. Les observations visuelles en fin d'essai

Cette campagne a été menée dans les mêmes conditions que la précédente, à savoir un essai avec une solution de NaCl et un autre avec une solution NaCl + NaSO₄. La figure III-24 présente les observations obtenues à l'issue des deux mois d'essai.

Face inférieure de l'éprouvette après essai

Cas avec NaCl



Cas avec NaCl + Na₂SO₄



Face supérieure de l'éprouvette après essai



Figure III-24 : Observations des éprouvettes après l'essai de corrosion

La face inférieure dans le cas de la solution de NaCl seul est fortement fissurée, des cristaux se sont formés dans la fissure. Ce n'est pas le cas pour l'autre éprouvette (NaCl + Na₂SO₄) dont la surface n'est que légèrement fissurée. De même la face supérieure pour le premier cas (NaCl) est recouverte d'une grande quantité de produit de corrosion, produits s'épanchant de l'interface acier-béton alors

qu'il y en a peu dans le second cas ($\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$). Ces constatations confortent l'idée évoquée précédemment à savoir que l'attaque semble moins délétère en présence des deux espèces ioniques.

c. Les observations visuelles de l'acier en fin d'essai

L'armature restante à la suite des essais a été extraite. La figure III-25 présente l'état des aciers ainsi que les diamètres de ces aciers mesurés en certains points :

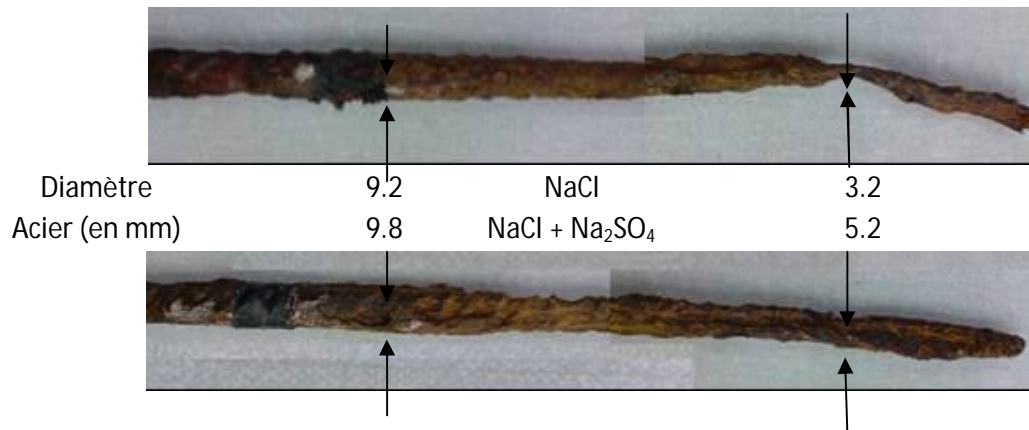
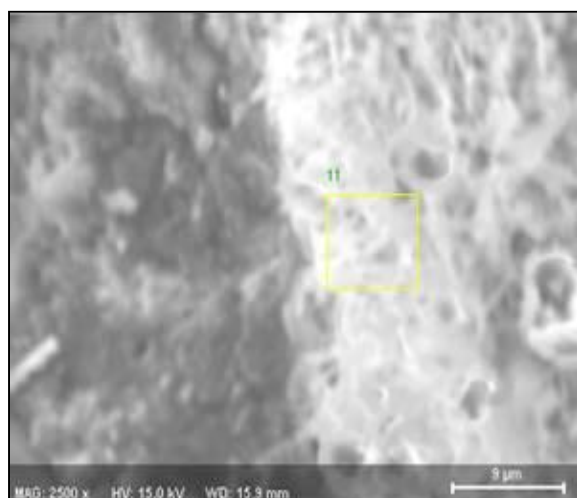


Figure III-25 : Etat des aciers après essais et diamètres mesurés

Là encore, l'attaque est bien plus sévère dans le cas de NaCl seul plutôt que lorsque les deux espèces ioniques sont présentes dans la solution : le diamètre minimal d'acier dans le premier cas est 3.2 mm (soit une diminution de la section de 68 %) contre seulement 5.2 mm dans le second cas (perte de section de 48 %).

d. Les observations au MEB

Des observations de la microstructure à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) sont réalisées sur une fracture d'éprouvette ayant subi la corrosion accélérée et dont la solution électrolytique utilisée est $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$. L'échantillon est prélevé à cœur du matériau de manière à écarter l'apport d'agents agressifs par la solution électrolytique. Une zone fortement cristallisée a été observée au MEB. Une étude quantitative en élément a été réalisée par EDS (figure III-26) :



Element	[wt.-%]	[wt.-%]	[at.-%]
Sodium	1,15	1,22	1,15
Magnesium	0,62	0,66	0,59
Aluminium	2,38	2,51	2,02
Silicon	6,12	6,47	5,00
Sulfur	1,34	1,42	0,96
Potassium	0,68	0,72	0,40
Calcium	29,06	30,74	16,63
Iron	2,96	3,13	1,22
Oxygen	50,23	53,13	72,03
Total:	94,54 %		100 %

Figure III-26 : Analyses de la zone cristallisée

L'étude EDS révèle la présence de calcium, de soufre et d'aluminates : ces éléments sont ceux de l'ettringite. La présence de chlorures ne semble donc pas empêcher la réalisation de l'attaque sulfatique par la formation de produits sulfatés.

E. Conclusions et perspectives

Un essai de corrosion accélérée a été adapté afin d'obtenir l'attaque la plus délétère possible. L'interprétation des résultats a fait émerger les points suivants :

- L'essai, pour les conditions dans lesquelles il a été réalisé, permet de fissurer le matériau au bout de quelques jours et d'aboutir à la consommation de la quasi-totalité de l'armature.
- Le suivi de l'évolution de l'intensité au cours de l'essai permet de mieux comprendre les phénomènes majeurs se produisant tels que l'amorçage, la fissuration ou bien encore le ralentissement de l'activité de corrosion.
- Pour des conditions d'essais similaires, le comportement électrique ainsi que les observations entre les essais sont identiques : cet essai est répétable.
- La revue bibliographie laissait présager une compétition entre les deux espèces ioniques durant l'essai de corrosion accélérée. Les résultats obtenus confortent cette idée. Néanmoins, la présence des chlorures ne semble pas empêcher totalement la réalisation de l'attaque sulfatique.

Cet essai est prometteur au vue de la sévérité de l'attaque. La réalisation sur des corps d'épreuve massifs est nécessaire afin de se prémunir des effets d'échelle (cf. chapitre V.). De plus, l'étude des interactions liées à la présence concomitante des chlorures et des sulfates nous a permis d'éliminer le scénario correspondant à une attaque simultanée par ces deux espèces ioniques.

CHAPITRE IV

MODELISATION DES PHENOMENES MIGRATOIRES

CHAPITRE IV MODELISATION DES PHENOMENES MIGRATOIRES

Le présent chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats numériques obtenus lors de la modélisation des phénomènes migratoires susceptibles de se produire lors des essais accélérés retenus.

La première section (IV. A.) est la présentation des modules du code utilisés pour les différentes modélisations. Les équations utilisées ainsi que les hypothèses réalisées y sont développées. Les différents aspects de la programmation, comme par exemple le maillage ou les données d'entrées seront présentés au paragraphe IV. B. Les sections suivantes sont consacrées à la présentation et à l'analyse des résultats obtenus par les trois principales études réalisées. La section IV. C. présente les résultats numériques concernant la répartition du potentiel électrique dans le plan des transferts en fonction du plan de ferrailage ainsi que de l'état des armatures (corrosion locale, corrosion générale ou absence de corrosion). Dans la section IV. D., le comportement de l'espèce ionique au cours du scénario d'attaque retenu est simulé. La dernière section (IV. E.) traite de la recherche d'optimisation du flux ionique par l'apposition d'électrodes intermédiaires.

A. Le code de calcul

Les différentes études ont été réalisées à l'aide de deux modules (ou modèles) de calcul : le modèle « Nernst-Planck avec prise en compte de l'électroneutralité » et le modèle « PDE toolbox (conductive media DC) ». Ils sont tous deux inclus dans le logiciel de modélisation Comsol Multiphysics®.

1. Le modèle « Nernst-Planck »

Ce modèle permet la modélisation du transfert d'une espèce ionique. Il intervient pour l'étude du comportement de l'espèce ionique au cours du scénario (IV. D.) ainsi que pour l'optimisation du flux ionique (IV. E.).

a. L'équation de continuité

Le modèle utilisé pour décrire les phénomènes de migration en milieux poreux reprend la loi de conservation de masse (IV-1) (ou équation de continuité) présentée en II. C. 1. c. (II- 28).

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = - \nabla J_i \quad (IV-1)$$

Avec le flux de matière dans le réseau poreux qui est donné par l'équation de Nernst-Planck (IV-2) (Planck, 2008) :

$$J_i = -D_i (\nabla c_i + z_i \frac{F}{RT} c_i \nabla \Phi) \quad (IV-2)$$

L'équation (IV-1) peut ainsi s'écrire (IV-3) :

$$p \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left[\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + z_i \frac{F}{RT} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \frac{\partial \Phi}{\partial x} + c_i \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right) \right] \quad (IV-3)$$

Le lien entre les équations de continuité (IV-1) pour les diverses espèces ioniques i est le potentiel électrique (IV-4) obtenu à partir de la loi de courant (Newman, 1991) (IV-5):

$$\nabla \Phi = -\frac{RT \sum_i z_i D_i \nabla c_i}{F \sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (IV-4)$$

$$j = \frac{I}{A} = F \sum_{i=1}^n z_i J_i \quad (IV-5)$$

b. Hypothèses

Plusieurs hypothèses sont à considérer dans notre cas :

i. Transferts bidimensionnels

La première hypothèse consiste à considérer un transfert bidimensionnel. Nous avons vu qu'en présence d'un champ électrique, les transferts ioniques sont dus essentiellement à la migration, l'effet de la diffusion étant faible. Le champ électrique est imposé dans la maquette entre la cage d'armature et une électrode surfacique. On peut donc considérer en première approximation que le champ électrique selon z (selon la hauteur) est uniforme. Aussi, nous limiterons notre travail à l'étude des transferts en 2D.

ii. La prise en compte de l'électroneutralité

La résolution

Le potentiel local Φ est défini par la relation de Poisson (IV-6) (Samson et al., 1999) :

$$\nabla^2 \Phi - \frac{F}{\epsilon} \sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (IV-6)$$

Avec ε la constante diélectrique du milieu.

La deuxième hypothèse consiste à appliquer le principe d'électroneutralité (Revil, 1999). Ainsi, on considère le terme de droite dans la relation (IV-6) comme nul (IV-7) :

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i = 0 \quad (IV-7)$$

L'équation de Poisson (IV-6) devient (IV-8)

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (IV-8)$$

iii. La prise en compte de la composition ionique de la solution interstitielle

Dans un premier temps, et afin de minimiser les temps de calcul, nous avons considéré uniquement le transfert de l'espèce ionique agressive (Cl^- ou SO_4^{2-}) en association avec son contre-ion en négligeant les ions présents initialement dans la solution interstitielle (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- , ...). Une perspective immédiate est l'intégration des ions cités dans le calcul. Dans ce but, plusieurs auteurs proposent des compositions « type » en solution interstitielle dont l'alcalinité est variable (Schmidt et Rostasy (1993), Diamond (1981)).

iv. Les interactions des sulfates et des chlorures avec la matrice cimentaire

Nous avons vu au cours des chapitres III. et IV. que les sulfates et les chlorures se fixent chimiquement et physiquement à la matrice cimentaire.

Dans notre cas, la prise en compte des interactions des deux espèces agressives (Cl^- et SO_4^{2-}) nécessite la connaissance du comportement de leur isotherme d'interaction pour différentes concentrations. Les études présentées par la suite ne tiennent pas compte de ces interactions. Leurs prises en compte est aussi une perspective à ce travail.

2. Le modèle PDE toolbox (conductive media DC)

Le modèle PDE toolbox (conductive media DC) permet entre autre de déterminer la répartition du potentiel électrique dans une structure polarisée. Le modèle est utilisé seul dans la première étude IV. C. puis couplé au modèle « Nernst-Planck » pour les autres cas.

a. L'équation de conservation du courant

Le courant électrique entre 2 points est proportionnel à la différence de potentiel entre ces points. Pour les matériaux ohmiques, on peut écrire (IV-9):

$$j_i = n_i \cdot \mu_i \cdot q_i \cdot E \quad (IV-9)$$

Avec n_i les densités volumiques des espèces ioniques i , μ_i la mobilité ionique, q_i la charge, j_i la densité de courant particulières et E le champ de potentiel électrique.

Si l'on pose que la densité de courant électrique j_t est (IV-10):

$$j_t = \sum_i j_i \cdot q_i \quad (IV-10)$$

On obtient la forme locale de la loi d'Ohm (IV-11) :

$$j_t = \sigma \cdot E \quad (IV-11)$$

Avec σ la conductivité électrique du milieu ohmique, exprimée en S/m.

Ce loi est applicable dans les milieux ohmiques : ce sont les milieux assez riche en porteurs (appelés conducteurs) et relativement homogènes comme les métaux par exemple.

Une jonction métal-semi-conducteur n'est pas ohmique (Gros d'Aillon, 2005), elle le devient par contre en s'éloignant. Si l'on ajoute une densité de courant j^e générée par une source externe à la loi d'ohm, on obtient (IV-12) :

$$j_t = \sigma \cdot E + j^e \quad (IV-12)$$

En appliquant la loi de conservation du courant, on obtient la relation (IV-13):

$$\nabla j_t = -\nabla(\sigma \nabla \Phi - j^e) = 0 \quad (IV-13)$$

Après simplification (IV-14) :

$$-\nabla \cdot d(\sigma \nabla \Phi - j^e) = dQ_j \quad (IV-14)$$

Avec d l'épaisseur (en m), j^e la densité de courant externe (en A/m²), σ la conductivité électrique (en S/m), Φ le potentiel (en V), Q_j la source de courant.

Dans notre cas, j^e et $Q_j = 0$, la relation (IV-14) devient (IV-15) :

$$\nabla \cdot d \cdot \sigma \cdot \nabla \phi = 0$$

(IV-15)

b. Hypothèse

Si l'on considère un milieu homogène, la conductivité σ est constante et l'équation (IV-15) peut s'écrire (IV-16):

$$\Delta \phi = 0$$

(IV-16)

On retrouve ainsi la conservation du champ électrique (et donc de la densité de courant), écrite sous la forme de la loi de Laplace.

Dans notre cas, on considère un matériau composite (béton-acier) composé donc de deux milieux supposés homogènes avec chacun une conductivité électrique : le modèle résout donc deux équations.

B. La simulation sous Comsol

Il s'agit d'un code utilisant la méthode des éléments finis. En outre, ce logiciel possède de nombreux atouts tels que son interface intuitive, la possibilité de modifier le code source ou bien encore les multiples choix de post-traitement.

1. Les différentes étapes de modélisation

Cette partie présente le déroulement de la simulation ainsi que les apports de ce travail.

a. La démarche globale

La démarche globale de la simulation avec le code de calcul Comsol est présentée à la figure IV-1 :

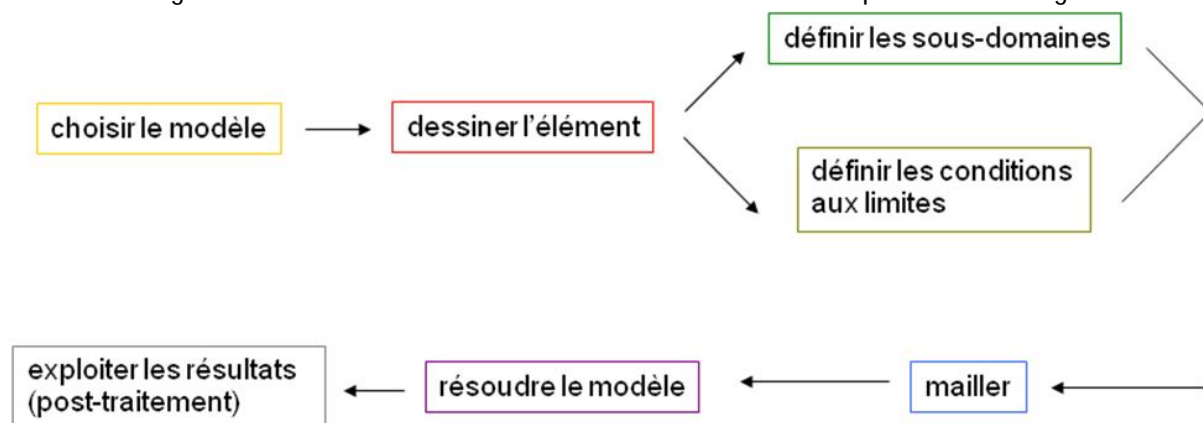


Figure IV-1 : Etapes de la modélisation sous Comsol

Nous allons aborder les principaux aspects de la modélisation tels que la définition des données d'entrée, les conditions aux limites, le maillage ou les données de sortie. La démarche d'adimensionnalisation des variables permettant de s'affranchir d'erreurs ou de divergence dans les phases de calcul du modèle est aussi abordée.

b. Les données d'entrées

La définition d'un certain nombre de données d'entrées est nécessaire au bon fonctionnement du code. Elles caractérisent les différents éléments du système considéré :

- Le matériau et son réseau poreux :
 - L'épaisseur de l'échantillon de béton L
 - La porosité p du matériau
 - La conductivité électrique σ du béton
- Les aciers d'armatures
 - La conductivité électrique σ de l'acier
- Les espèces ioniques de la solution agressive
 - La valence z_i de l'espèce ionique i
 - Le coefficient de diffusion D_i de l'espèce ionique i
 - La mobilité v_i

c. Adimensionnalisation des variables

L'utilisation des variables en l'état entraîne des erreurs importantes dans le calcul, voire son arrêt pour cause de divergence dans les itérations. Deux causes peuvent expliquer un tel problème :

- Les systèmes numériques à résoudre sont non-linéaires.
- Le rapport entre les valeurs des différentes variables à saisir (appelées données d'entrées) est très important. Par exemple, l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion est 10^{-12} tandis que le potentiel appliqué est de l'ordre de 10^2 .

L'adimensionnalisation des variables permet de résoudre ces problèmes (Ames, 1977) (IV-17).

$$\tilde{c}_i = \frac{c_i}{\Delta c} \qquad \tilde{D}_i = \frac{D_i}{D_0} \qquad \tilde{\phi} = \frac{\phi}{\Delta U}$$

(IV-17)

$$\tilde{t} = \frac{t}{\Delta t} \quad (\tilde{x}, \tilde{y}) = \frac{(x,y)}{L}$$

Les variables notées avec un tilde ~ sont sous leur forme adimensionnelle. Δc représente la différence de concentration maximale rencontrée dans le problème, ΔU la différence de potentiel maximale et L la longueur maximale de l'élément.

L'équation de continuité (IV-1) peut finalement s'écrire sous forme adimensionnelle (IV-18) :

$$p \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{t}} = \tilde{D}_i \left[B \left(\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{y}^2} \right) + z_i \left(\frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{x}} \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{x}} + \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{y}} \frac{\partial \tilde{\phi}}{\partial \tilde{y}} \right) \right] \quad (IV-18)$$

$$\text{Avec } B = \frac{RT}{F\Delta U} \text{ et } \Delta t = \frac{BL^2}{D_0}.$$

d. Les conditions aux limites

En plus des données d'entrées présentées précédemment, l'essai est caractérisé par ses conditions aux limites. Suivant le modèle choisi, il est nécessaire de définir les états électriques et/ou chimiques à appliquer sur l'ensemble des limites. A titre d'exemple :

- Les limites peuvent être polarisées ou non, considérées comme isolées ou bien encore avec des conditions de symétrie,
- De même l'espèce ionique i peut être présente sur chaque limite avec une concentration c_i .

e. Le maillage

Les itérations de calcul s'effectuent à la frontière des différents éléments découpés lors du maillage. Le maillage est de type triangulaire, chaque élément ayant une limite commune avec trois autres éléments. Le niveau de résolution des résultats mais aussi le temps de calcul sont déterminés par le nombre d'éléments obtenus après le maillage. Le logiciel permet ainsi d'augmenter le nombre d'éléments par des affinages successifs du maillage. L'amélioration de la finesse n'est cependant pas proportionnelle à l'augmentation du temps de calcul. L'optimisation du maillage réside donc dans la détermination d'un compromis entre temps de calcul et précision des résultats. Nous avons ainsi fixé un critère d'arrêt de l'affinage du maillage correspondant à une variation d'au moins 1% des résultats entre deux opérations successives. Lorsque la variation des résultats est inférieure à ce critère, les affinages sont stoppés et le niveau précédent est retenu.

f. Le post-traitement (données de sortie)

A l'issue du calcul, il est possible d'exprimer les résultats sous diverses formes :

- De profils de concentration pour les différentes espèces ioniques i , pour une échéance t et une abscisse x considérée,
- De carte de la répartition de la concentration c_i des différentes espèces ioniques i pour une échéance t considérée sur l'ensemble de l'élément,
- De flux ioniques J_i pour une échéance donnée t ,
- De répartition du potentiel électrique sur l'ensemble de l'élément.

2. L'apport à l'étude

Les modèles utilisés sont proposés par le code Comsol Multiphysics, l'apport de notre travail se situe essentiellement sur l'adaptation et l'optimisation de ces modèles afin de répondre à notre problématique « appliquée », à savoir l'étude de la pénétration d'une espèce ionique sous champ électrique externe dans un élément béton armé :

- Résolution du problème par le couplage et le séquençage de deux modèles proposés par le code,
- Choix et validation des conditions aux limites appliquées à l'élément,
- Optimisation du calcul par l'adimensionnalisation des variables,
- Optimisation du maillage,
- Réflexion sur l'optimisation des flux.

C. L'étude de la répartition du potentiel électrique

Cette partie présente l'étude de la répartition du potentiel électrique dans un élément en béton armé représentatif pour différentes configurations d'aciers et de polarisation. Après avoir présenté la problématique, nous abordons les différentes étapes de la modélisation, les résultats sont ensuite exposés et exploités.

1. La problématique

Nous pouvons penser que l'efficacité de l'essai et donc par conséquent la sévérité de l'attaque sulfatique dépendent en grande partie du champ électrique régnant dans le réseau poreux. En effet, les cinétiques de pénétration et de fixation des sulfates sont nettement accélérées sous l'effet d'un champ électrique externe. Nous avons vu (cf. II. C. 1. c.) que, en première approximation, le temps de pénétration est inversement proportionnel à la valeur du champ électrique. Le champ électrique dans le matériau est défini par la relation (IV-19) :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \quad (IV-19)$$

Avec E le champ électrique et ϕ le potentiel électrique.

Lors de l'estimation du temps de pénétration de l'espèce ionique i sur la totalité de l'échantillon L , la valeur du champ électrique suivant la longueur L a été déterminée suivant la relation (IV-20) :

$$E \approx \frac{\Delta\phi}{L} \quad (IV-20)$$

Cela suppose que le champ électrique est uniforme sur la longueur L considérée.

L'objet de l'étude est de déterminer la répartition du potentiel électrique et donc du champ électrique local dans l'élément pour différentes configurations supposées représenter :

- Les deux méthodes de polarisation envisageables (électrode surfacique ou polarisation de l'acier),
- Les différents niveaux de corrosion des armatures (la cage d'armatures non corrodée, corrosion partielle des épingles, ...).

2. Les cas étudiés

Dans l'objectif d'avoir un élément le plus représentatif des essais réalisés mais aussi des structures rencontrées in-situ, l'élément retenu est la maquette (70 x 70 x 40 cm) (cf. I. B. 5.). Néanmoins, pour les raisons évoquées précédemment, l'étude a été réalisée sur des géométries 2D. La DDP au cours des essais étant appliquée entre la face surfacique et la cage d'armature, on a choisi de s'intéresser à la répartition du potentiel électrique dans le plan (x,y) correspondant à une vue de dessus de la maquette (70 x 70 x 40 cm). La figure IV-2 présente l'élément de référence.

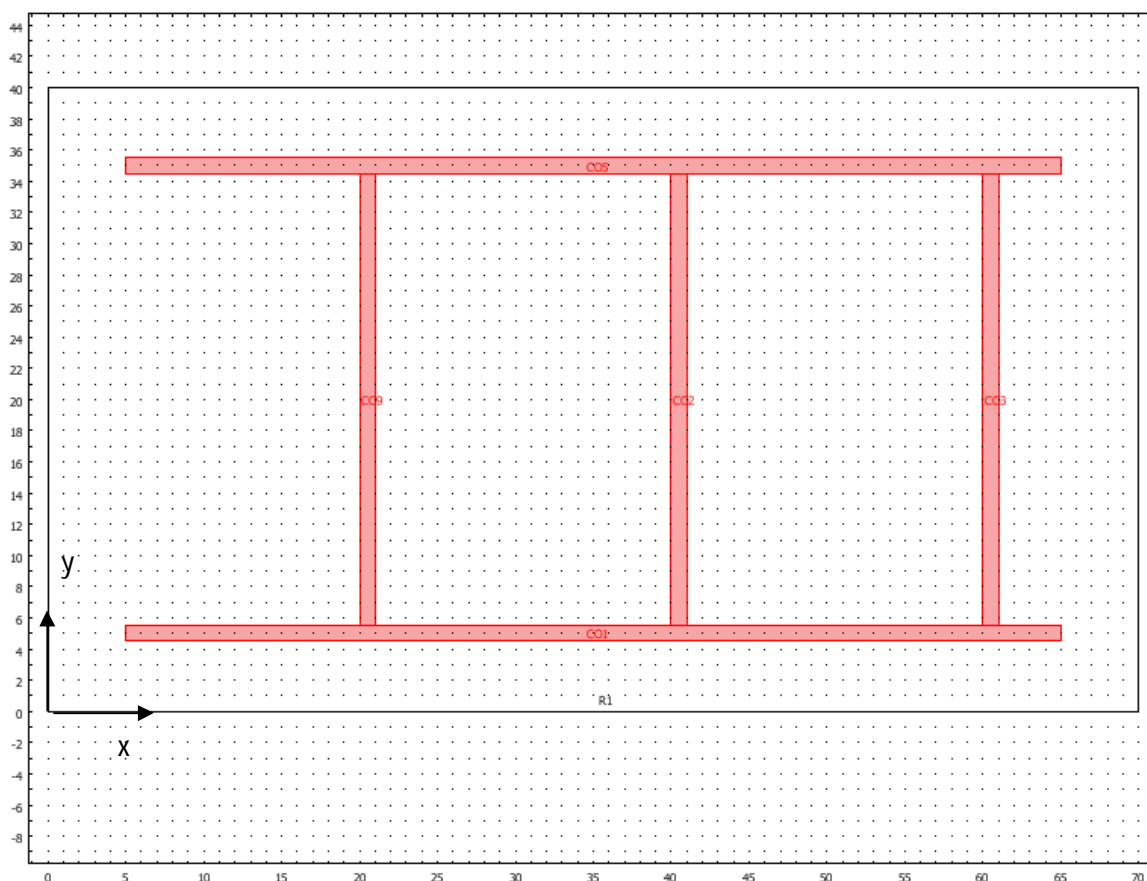


Figure IV-2 : Elément de référence

Nous avons vu (cf. III. B. 1. d.) qu'il y a plusieurs façons d'appliquer la DDP dans un élément armé : soit par le biais d'une association « électrode externe – acier » (nommé par la suite cas (a)), soit par une association « électrode externe – électrode externe » (cas (b)) ou bien encore en utilisant uniquement des électrodes rapportées de type « électrode ponctuelle – électrode externe ». Le dernier cas n'est pas abordé dans cette partie car il fait l'objet d'une étude particulière (cf. IV. E.). L'étude des deux premiers cas ne nécessite pas la modification de l'élément de référence mais plutôt la modification des conditions aux limites, et notamment les conditions électriques (polarisé ou non).

Nous verrons au chapitre V. que le scénario envisagé fait intervenir dans un premier temps une attaque aux chlorures entraînant la corrosion de la cage d'armature. Cette corrosion peut être locale (premier lit d'acier ou épingles) ou totale : au fur et mesure de la propagation de la corrosion, le potentiel électrique va évoluer au sein de l'élément armé. L'étude de la répartition du potentiel électrique a ainsi été menée sur 4 autres cas (cas 1 à 4) correspondant à quatre états de corrosion envisageables. La figure IV-3 récapitule ces cas en présentant la géométrie choisie.

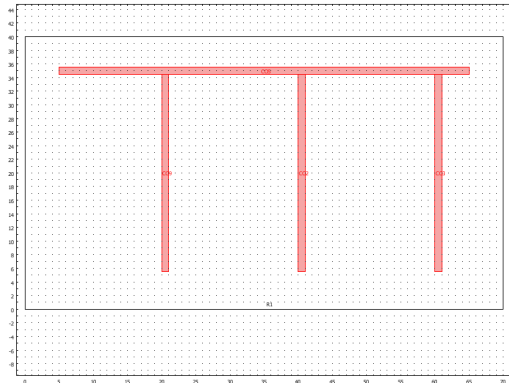
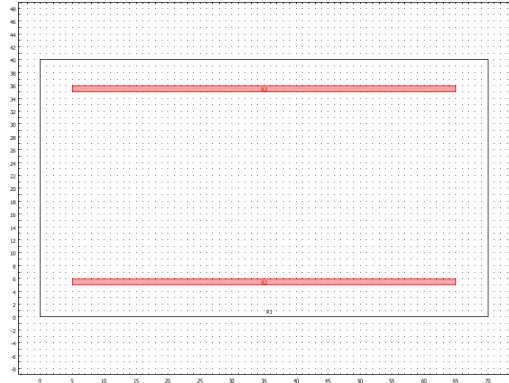
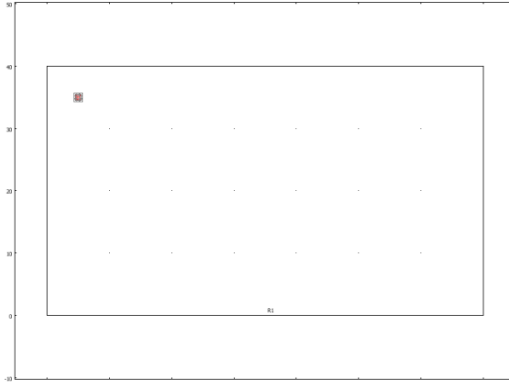
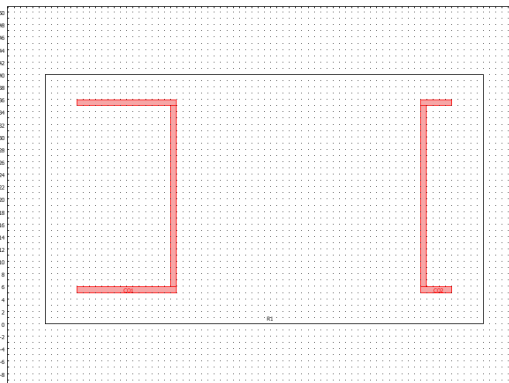
Cas	Géométrie	Niveau de corrosion
1		Consommation du premier lit d'armature
2		Consommation des épingles
3		Consommation totale de la cage d'armature
4		Consommation «localisée»

Figure IV-3 : Les 4 cas étudiés correspondant à différents niveaux de corrosion

3. La programmation

Cette partie détaille les différentes étapes de la programmation, notamment la définition des conditions initiales et aux limites.

a. Les paramètres d'entrées

Les conductivités électriques du béton et de l'acier sont rappelées dans le tableau IV-1 :

Milieu	En S/m
béton	0.8
acier	$2.4.10^{-10}$

Tableau IV-1 : Conductivité électrique du béton et de l'acier

La conductivité électrique du béton est très variable et dépend notamment du degré de saturation du matériau ainsi que de la salinité (Lataste et al., 2002). La valeur retenue est donc une valeur moyenne. La conductivité électrique de l'acier dépend essentiellement des caractéristiques de l'alliage (Colombié, 2003).

Les conditions expérimentales sont présentées dans le tableau IV-2

Epaisseur béton	0.4 m
Longueur béton	0.7 m
Diamètre aciers	9 mm
Enrobage du béton	4.45 cm
Densité d'acier variable suivant la configuration	

Tableau IV-2 : Conditions expérimentales

Les diamètres des aciers retenus pour la modélisation sont les mêmes que ceux constituant la cage d'armatures de la maquette (70 x 70 x 40 cm). On peut noter ainsi que le diamètre des aciers est 9 mm, autant pour les lits que pour les épingles.

b. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites renseignent sur l'état électrique des frontières. Ainsi, les limites sur lesquelles un potentiel électrique est appliqué sont affectées de la condition « potentiel électrique », la DDP (adimensionnalisée) étant de 1. Les limites intérieures des aciers sont affectées de la condition « continuité électrique » tandis que les faces du béton (autres que celles où la DDP est appliquée) ont la condition « isolation électrique ».

4. Les résultats

a. Les cas 0

Deux cas sont traités, le cas 0 a. et 0 b. ils diffèrent par le mode de polarisation choisi : soit un montage « électrode externe-acier » (cas 0 a.) soit « électrode externe-électrode externe » (cas 0 b.) pour l'élément de référence correspondant à un état non corrodé.

i. Cas 0 a

La répartition du potentiel électrique pour le cas 0 a. est présentée par la figure IV-4 :

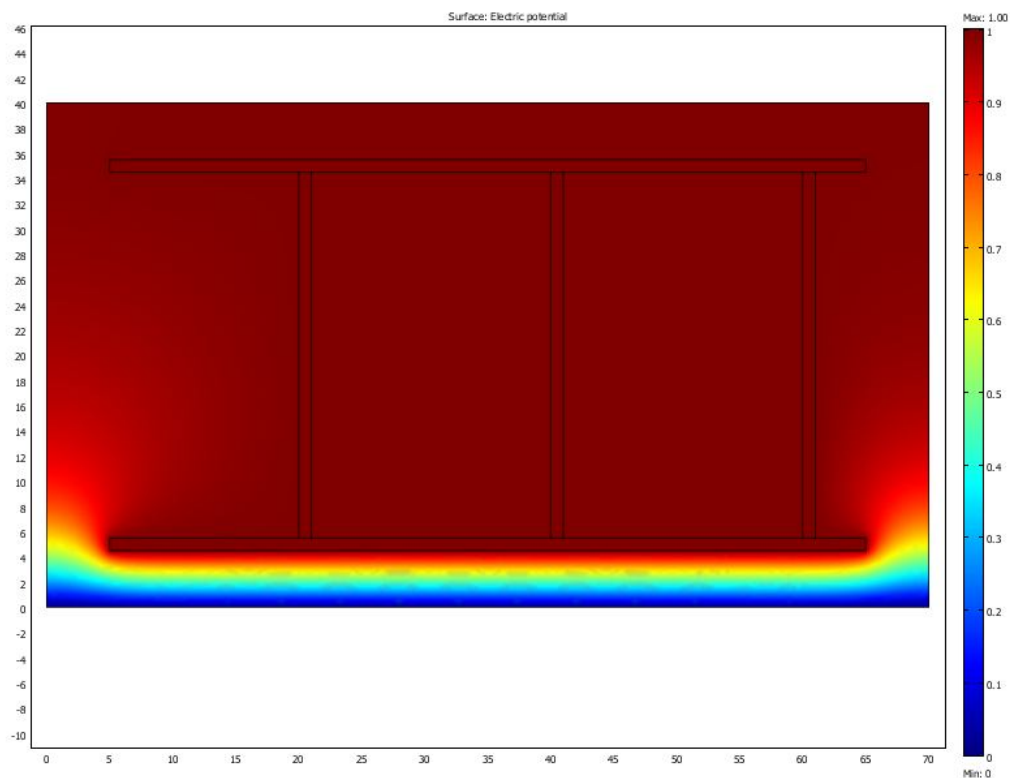


Figure IV-4 : Répartition du potentiel du cas 0 pour un montage électrode externe - acier

On constate que le potentiel évolue fortement depuis la surface cathodique au travers du béton de peau (5 cm) jusqu'au premier lit d'acier. Le champ électrique est donc très important sur cette partie. A l'inverse, au-delà de ces 5 premiers centimètres, la variation du potentiel électrique est très faible voire nulle au cœur du béton. Ainsi, les aciers interconnectés se conduisent comme une cage de Faraday, imposant un potentiel électrique quasi-constant sur l'ensemble de la cage d'armature en raison de la très forte conductivité électrique de l'acier.

ii. Cas 0 b

Le cas 0 b. diffère du cas 0 a. par la méthode de polarisation : les deux faces (horizontales) opposées du béton sont polarisées.

La répartition du potentiel électrique pour le cas 0 b. est présentée par la figure IV-5 :

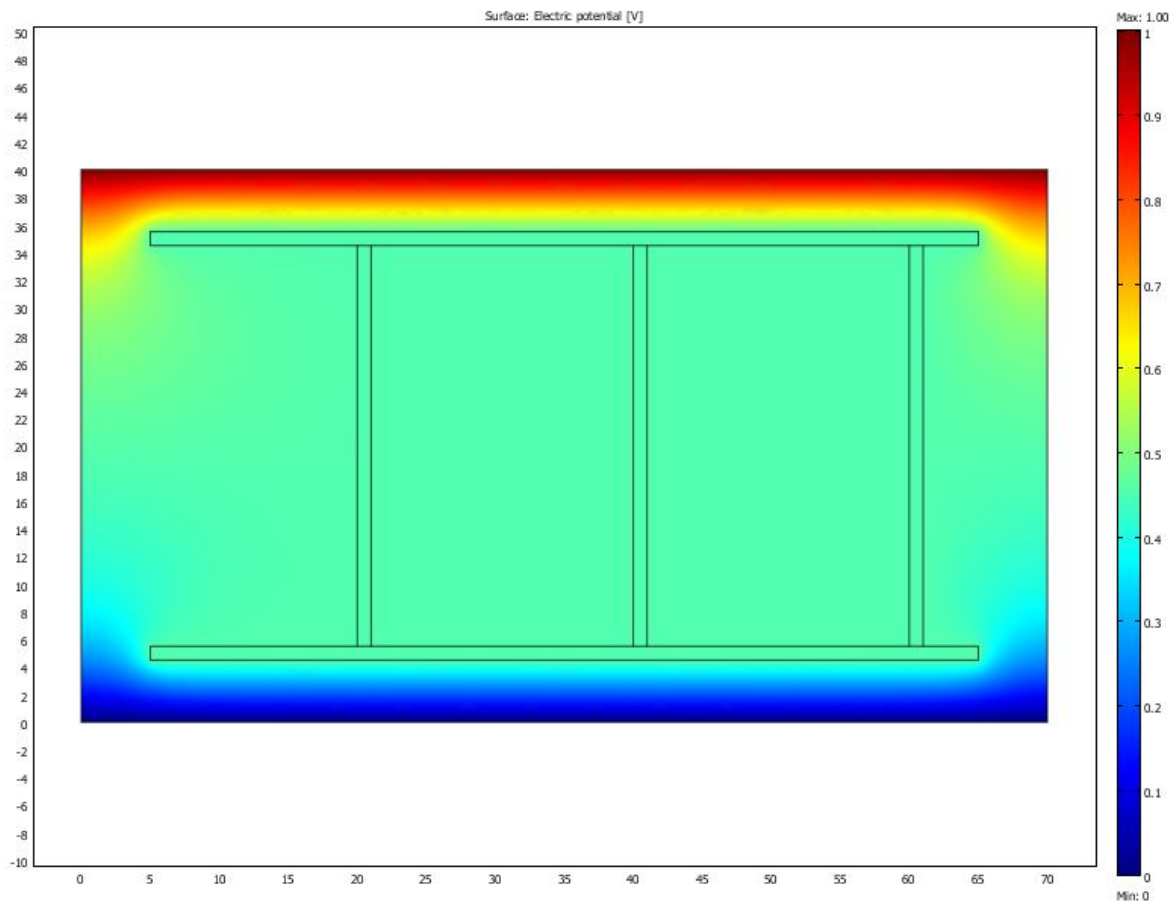


Figure IV-5 : Répartition du potentiel du cas 0 pour un montage
« électrode externe – électrode externe »

A la différence du cas 0 a., le potentiel évolue fortement dans le béton de peau en partie inférieure mais aussi en partie supérieure. Par contre, la cage d'acier a toujours un potentiel constant, d'environ 0.5 (adimensionnel), dû à la continuité de ses aciers.

La nécessité de rompre la continuité électrique de la cage d'armatures étant clairement mise en évidence dans l'étude des cas 0, le mode de polarisation correspondant au cas 0 b. ne se justifie plus. Par conséquent, pour l'étude des cas 1 à 4, seule le mode de polarisation « électrode externe-acier » est retenu.

b. Le cas 1

Le cas 1 correspond à la consommation de la première nappe de treillis soudé (TS). Fort de notre expérience sur les maquettes (50 x 25 x 10 cm) (cf. V. C. 2.), nous supposons que cet état peut être atteint après plusieurs semaines de corrosion accélérée. Nous avons vu (cf. III. B. 2. c.) que la corrosion s'initie préférentiellement au plus près de la solution agressive. La répartition du potentiel électrique pour le cas 1 est présentée par la figure IV-6 :

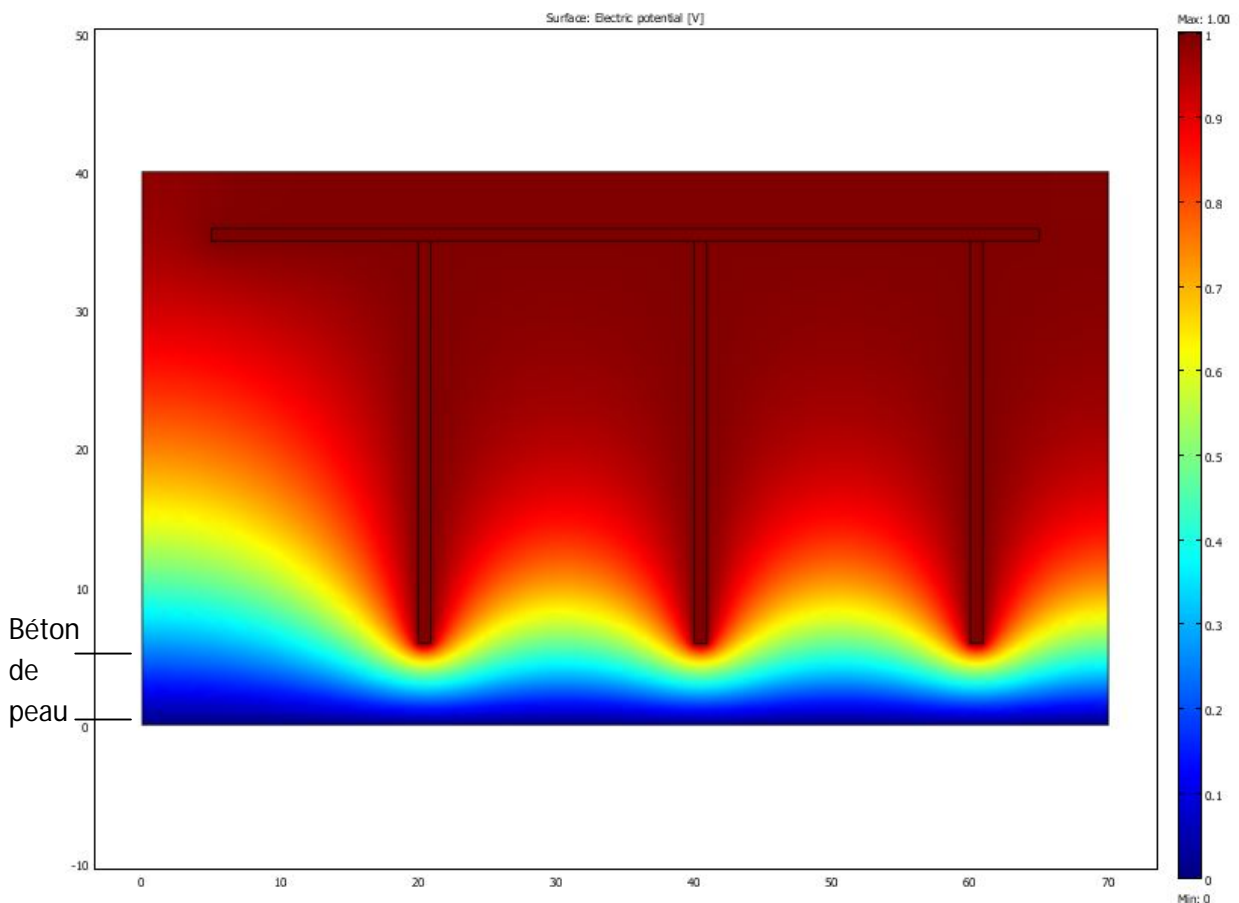


Figure IV-6 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation du lit d'acier

L'évolution du potentiel est la plus importante au droit des épingles, toujours dans le béton de peau inférieur. De même que pour les cas précédents, l'évolution du potentiel (et donc le champ électrique) est quasi-nulle au cœur du matériau : la consommation du premier lit d'acier n'a que peu d'influence sur l'évolution du potentiel électrique. Deux points peuvent expliquer cela :

- La continuité électrique est simplement rompue en partie inférieure
- Le faible espacement entre les aciers, notamment les épingles, limite la chute du potentiel électrique entre elles.

c. Le cas 2

Le cas 2 correspond à une consommation totale des épingles. Ce cas semble probable en corrosion accélérée si l'on considère le fait que la corrosion peut s'amorcer dans les zones les plus fragiles.

La répartition du potentiel électrique pour le cas 2 est présentée à la figure IV-7 :

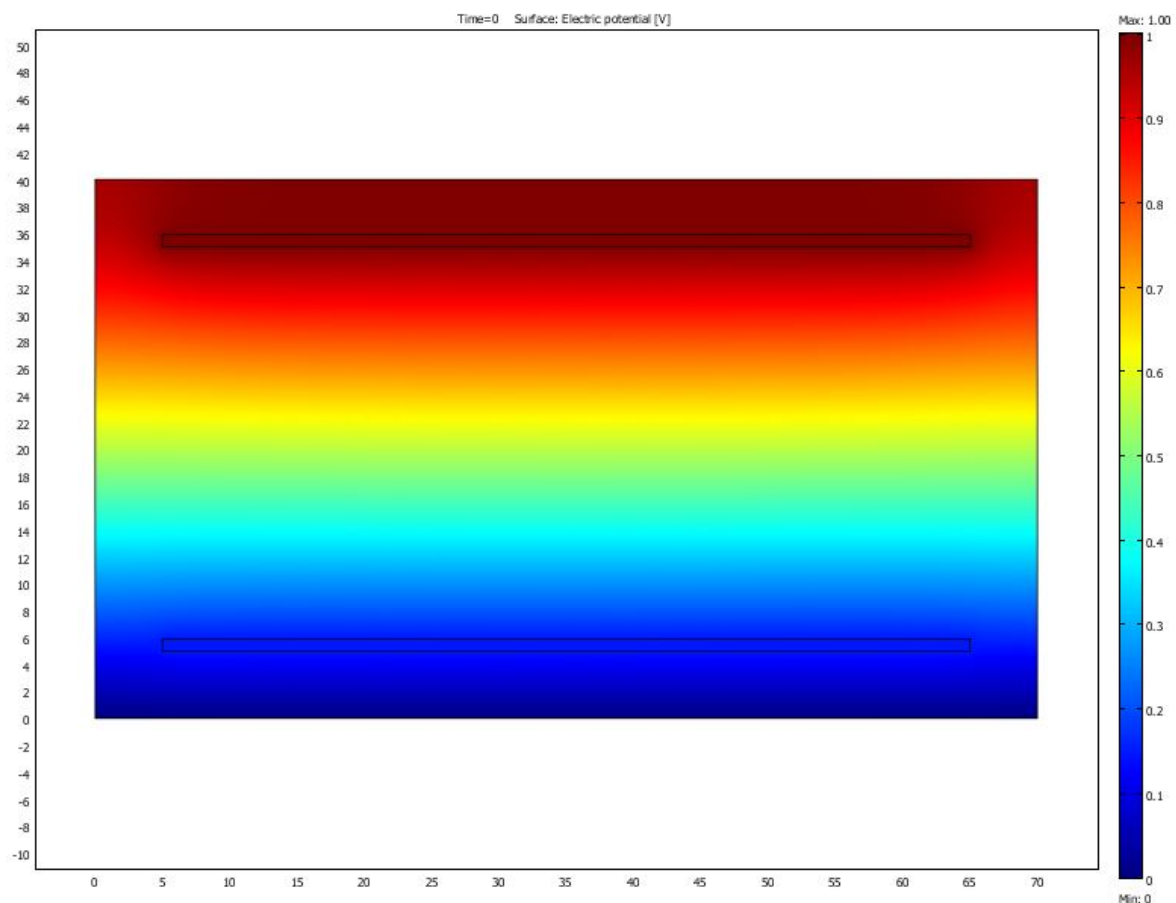


Figure IV-7 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation des épingles

Contrairement aux cas précédents, l'évolution du potentiel électrique est quasi-similaire l'ensemble de l'élément dans la direction de l'épaisseur. Cela s'explique par le fait que les aciers ont une faible épaisseur, l'influence de leur conductivité électrique dans cette direction est limitée : la symétrie obtenue autorise l'étude de ce cas suivant uniquement la direction y.

d. Le cas 3

Ce cas correspond à la consommation totale de la cage d'armatures. Il peut être envisagé en corrosion accélérée lorsque l'essai est mené jusqu'à son terme. En l'absence d'acier, ce cas revient à considérer l'évolution du potentiel électrique entre une électrode ponctuelle interne et excentrée et une électrode surfacique externe. Le milieu traversé est supposé homogène et de conductivité électrique constante. La répartition du potentiel électrique pour le cas 3 est présentée à la figure IV-8.

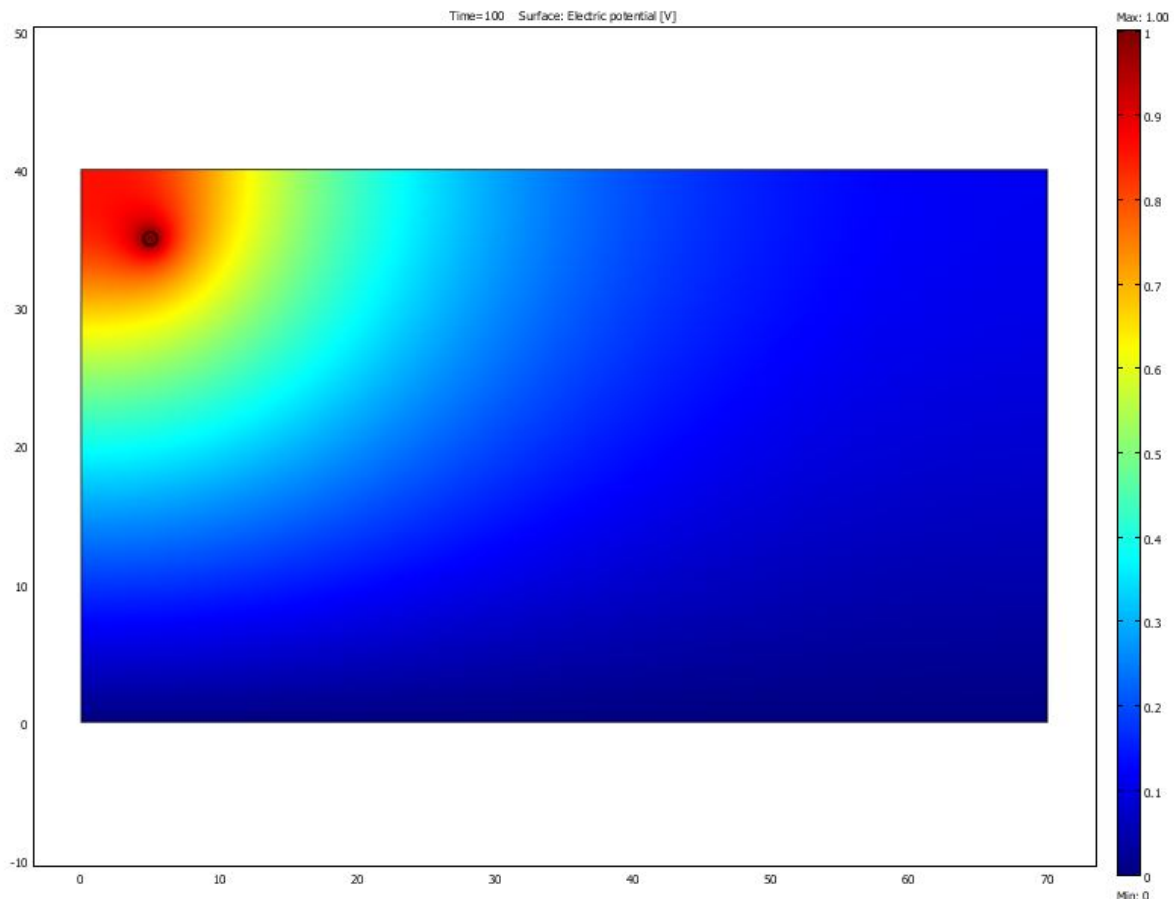


Figure IV-8 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation totale des armatures

L'évolution du potentiel au droit de l'acier est constante, le champ électrique est supposé maximal à cette même abscisse.

e. Le cas 4

Le cas 4 correspond à des consommations localisées et aléatoires des aciers. Ainsi, une infinité de configurations peut être envisagée. Cependant, en raison de la faible probabilité de rencontrer un tel cas au cours du scénario dans les conditions envisagées, seule une configuration est étudiée. La répartition du potentiel électrique pour le cas 4 est présentée à la figure IV-9.

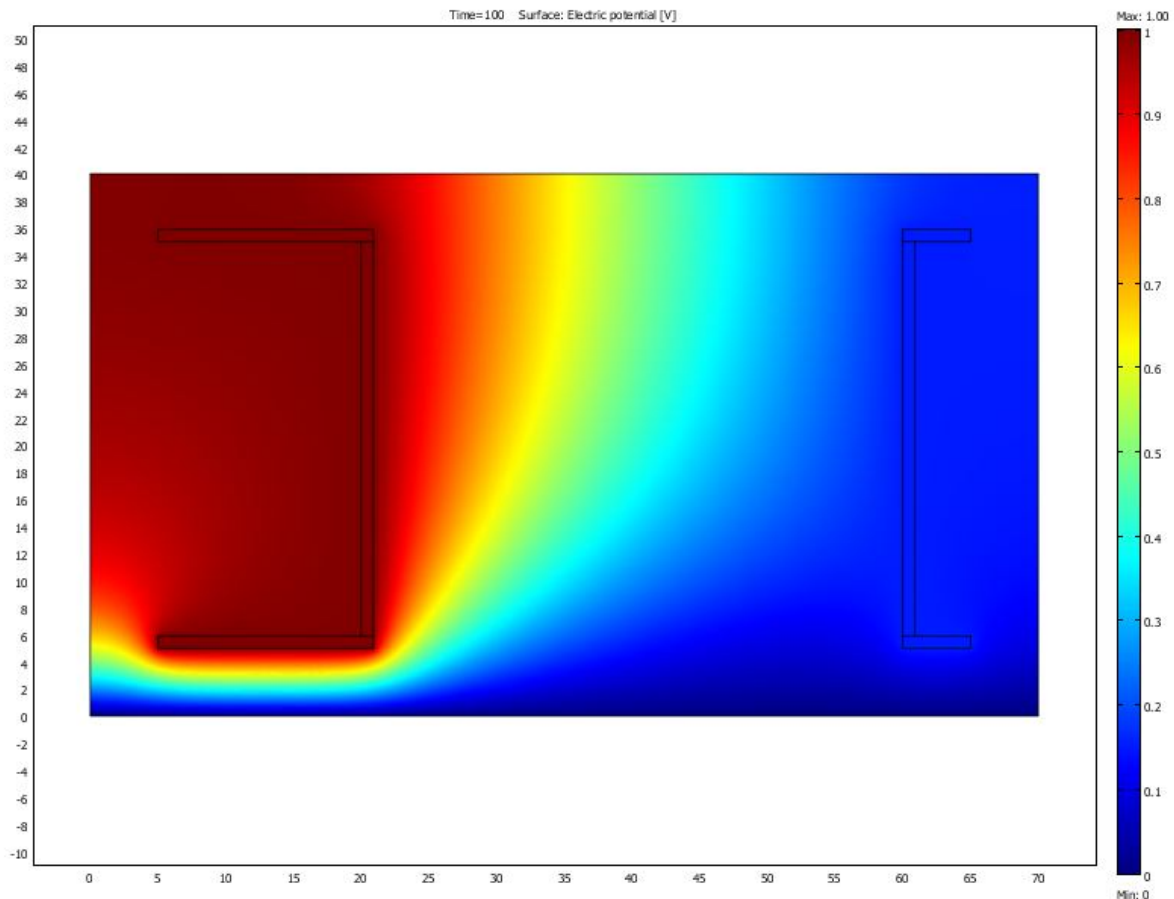


Figure IV-9 : Répartition du potentiel électrique pour une consommation localisée et aléatoire des aciers

L'évolution du potentiel électrique est forte entre les aciers connectés à l'acier polarisé (en partie gauche) et l'électrode surfacique située en partie inférieure. A l'inverse, les aciers non-polarisés n'ont que peu d'influence sur le potentiel électrique : le champ électrique en partie droite est quasi-nul.

5. Conclusions

Les différents cas abordés montre bien l'influence de la position des aciers et de leur connectivité sur la répartition du potentiel électrique dans la structure armé :

- Les aciers connectés se comportent en cage de Faraday, limitant la création d'un champ électrique au cœur de l'élément,
- A l'inverse, les aciers isolés et non-polarisés n'ont que peu d'influence sur la répartition du potentiel.

Au-delà des interprétations proposées, ce premier travail de modélisation est destiné avant tout à présenter les phénomènes électriques au cours des essais de manière pédagogique à l'aide des différentes illustrations.

D. Etude du comportement ionique durant le scénario d'attaque retenu

Cette partie présente l'étude du comportement de l'espèce ionique durant les différentes phases du scénario de dégradation retenu. Après avoir présenté la problématique, nous abordons les différentes étapes de la modélisation, les résultats sont ensuite exposés et exploités.

1. La problématique

Que ce soit l'attaque sulfatique ou la corrosion accélérée, la concentration en espèce agressive a une influence majeure sur la sévérité des attaques (cf. Santhanam et al., 2002, Yüzer et al., 2007). L'étude du comportement ionique durant les deux phases du scénario (corrosion accélérée puis attaque sulfatique) permet notamment de déterminer les zones préférentielles de migration ainsi que les concentrations présentes. En raison des différentes hypothèses envisagées, notamment l'absence de prise en compte des interactions, les résultats présentés seront considérés de manière qualitative.

2. Les cas étudiés

Le scénario tel qu'il est décrit au chapitre V. comprend deux phases : une phase de corrosion accélérée entraînant la consommation partielle ou totale des aciers suivie d'une phase de migration des sulfates dans le matériau corrodé. L'élément du cas 0 a. (figure IV-2) correspond au matériau durant la première phase d'attaque aux chlorures, la solution agressive considérée est une solution chlorée (NaCl), tandis que les éléments des autres cas (1 à 4) (figure IV-3) peuvent caractériser la structure au cours de la deuxième phase d'attaque au sulfate (Na_2SO_4).

L'étude sur la pénétration des sulfates durant la deuxième phase ne tient pas compte de la présence des chlorures amenés durant la première phase et donc de l'interaction entre les deux espèces ioniques.

3. Le couplage des modèles

Le modèle permettant de modéliser le comportement en migration d'une espèce ionique sous Comsol Multiphysics est « Nernst-Planck avec prise en compte de l'électroneutralité ». Les variables considérées par le modèle sont d'une part le potentiel électrique sur l'élément et d'autre part les concentrations des différentes espèces ioniques en présence. La méthode retenue est un séquençage des calculs, à savoir :

- Le potentiel électrique est déterminé pour les conditions aux limites imposées à l'aide du modèle « PDE toolbox » (cf. IV. A. 2.) dans un premier temps,
- La solution du potentiel électrique est ensuite enregistrée comme condition initiale pour la numérisation à l'aide du modèle « Nernst-Planck ».

4. La programmation

Les conditions initiales et aux limites pour le modèle « PDE toolbox » étant les mêmes que celles présentées au cours de l'étude sur la répartition du potentiel électrique (cf. IV. C. 4.), seules les conditions nécessaires à la résolution du modèle « Nernst-Planck » sont présentées par la suite.

a. Les paramètres d'entrées

L'ensemble des paramètres est considéré constant au cours de l'essai.

La porosité retenue pour le modèle est 20%.

Les coefficients de diffusion D_i n'ont pas pu être déterminés expérimentalement. Ils ont par contre été approchés à partir du coefficient de diffusion des ions chlorures (D_{Cl-}) ainsi que du rapport entre le coefficient de diffusion en milieu infiniment dilué de l'ion i (D_i^0) sur celui de l'ion chlorure dans le même environnement (D_{Cl-}^0)(IV-21) (Truc, 2000) :

$$D_i = \frac{D_i^0}{D_{Cl-}^0} D_{Cl-} \quad (IV-21)$$

Les rapports $\frac{D_i^0}{D_{Cl-}^0}$ pour l'ensemble des espèces chimiques sont accessibles dans les manuels de chimie (Moeller, 1972). Cette méthode a déjà été utilisée par Nugue (2002) et Frizon (2003). Ainsi, en choisissant un coefficient de diffusion des ions chlorures de 2.10^{-12} m²/s, on obtient les résultats suivants (IV-22).

$$\tilde{D}_{SO42-} = 1 ; \frac{\tilde{D}_{Cl-}}{\tilde{D}_{SO42-}} \approx 0.4 ; \frac{\tilde{D}_{Na+}}{\tilde{D}_{SO42-}} \approx 0.29 \quad (IV-22)$$

Les mobilités ioniques u_i (IV-23) sont des caractéristiques intrinsèques des ions et par conséquent disponibles aussi dans les manuels de chimie (Moeller, 1972).

$$\tilde{u}_{SO42-} = 1 ; \frac{\tilde{u}_{Cl-}}{\tilde{u}_{SO42-}} \approx 0.4 ; \frac{\tilde{u}_{Na+}}{\tilde{u}_{SO42-}} \approx 0.29 \quad (IV-23)$$

Les conductivités électriques ainsi que les conditions expérimentales sont inchangées par rapport à la précédente étude (cf. IV. D.).

b. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites renseignent sur l'état « chimique » des frontières. Les limites en contact avec la solution agressive sont affectées de la condition « concentration » de valeur 1 (adimensionnel), les autres limites ayant la condition « isolation/symétrie ».

5. Les résultats

Cette partie présente les résultats obtenus pour la simulation des deux phases d'attaques successives.

a. La première phase d'attaque (corrosion accélérée)

i. En début d'essai

Cette phase correspond à la pénétration des chlorures dans le matériau non-corrodé. La figure IV-10 présente la concentration en chlorure obtenue pour \tilde{t} (adimensionnel) = 0.5.

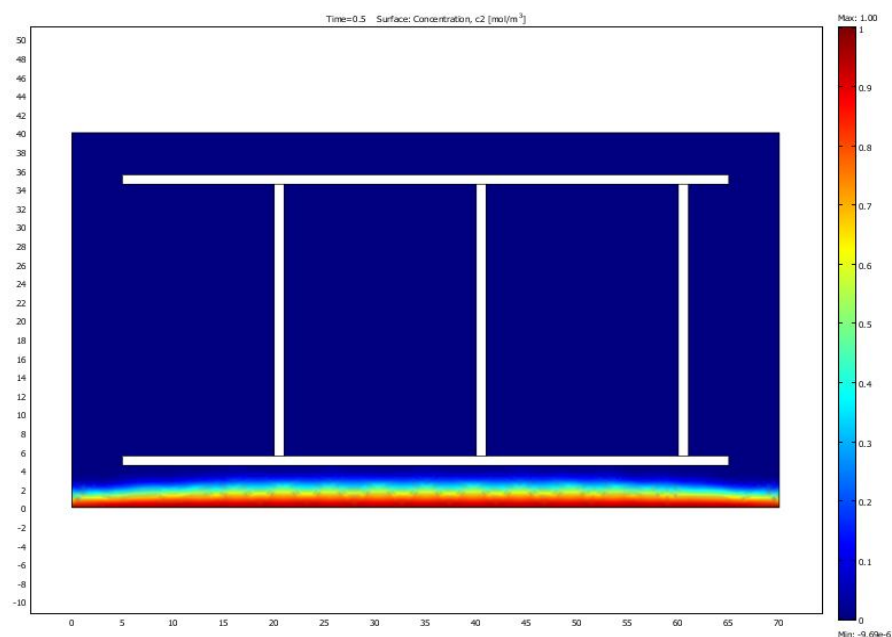


Figure IV-10 : Concentration en Cl^- à $\tilde{t} = 0.5$

Au début de la migration, le front de pénétration est homogène : le béton de peau se sature peu à peu en chlorures tandis que ces derniers pénètrent jusqu'à l'acier sous l'effet principalement du champ électrique.

ii. En cours d'essai

La figure IV-11 présente la concentration en chlorure obtenue pour \tilde{t} (adimensionnel) = 1.

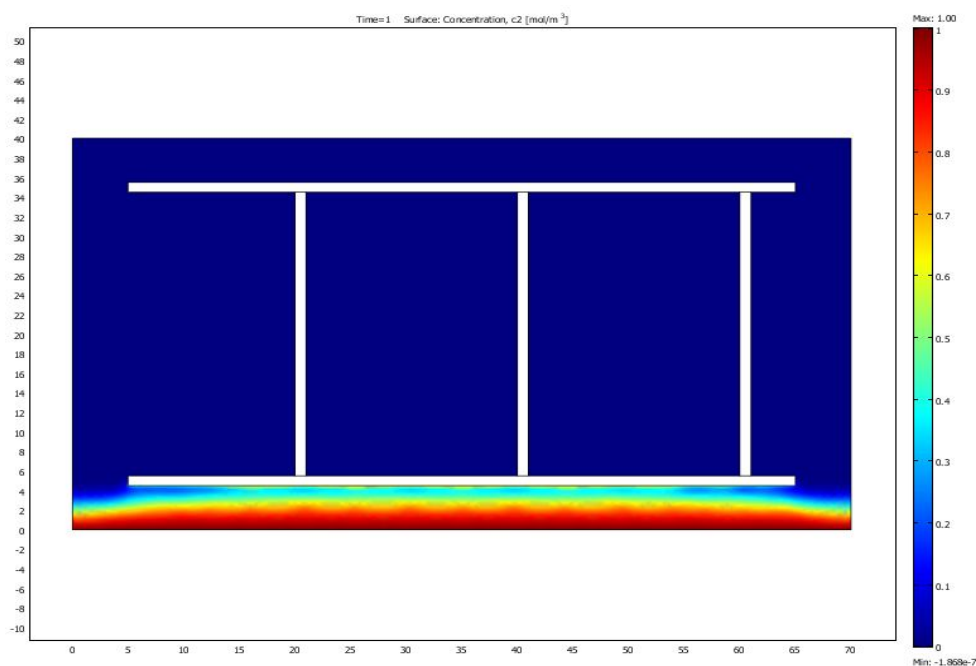


Figure IV-11 : Concentration en Cl^- à $\tilde{t} = 1$

La concentration en chlorure du béton de peau est comprise entre 0 et 1 (adimensionnel). Cette constatation témoigne de la saturation progressive du béton de peau en chlorure. La concentration en chlorure élevée (≈ 0.7) au niveau du premier lit d'acier confirme qu'à cette échéance les ions chlorures ont atteint les aciers.

iii. En fin d'essai

La figure IV-12 présente la concentration en chlorure obtenue pour \tilde{t} (adimensionnel) = 10.

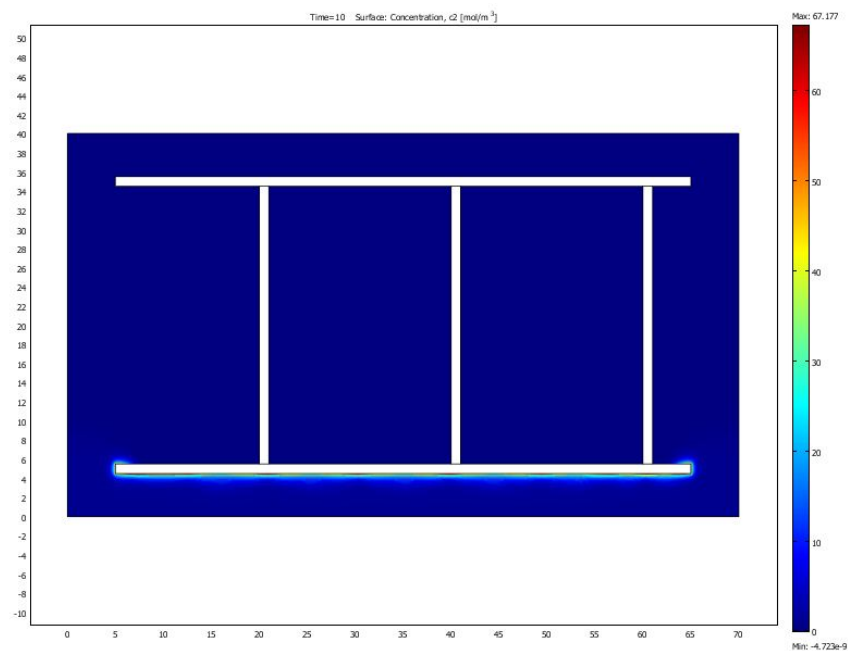


Figure IV-12 : Concentration en Cl^- à $\tilde{t} = 10$

A cette échéance, les chlorures se sont accumulés en concentration importante au niveau de l'acier inférieur ($c > 60$). Le béton de peau est totalement saturé en chlorure ($c = 1$), le reste du béton (pour $y > 5$ cm) a une concentration nulle en espèce ionique. Cela est en accord avec l'observation du comportement électrique qui a révélé un champ électrique quasi-nul hormis entre le premier lit d'acier en partie inférieure et la surface inférieure contenant la solution agressive. En l'absence de cette force motrice, les chlorures ne pénètrent que très lentement dans le matériau.

iv. Conclusions partielles

La polarisation de l'acier permet d'accumuler rapidement une grande quantité de chlorures à l'armature inférieure engendrant par la suite la corrosion de l'acier : l'objectif de créer une discontinuité durant cette première phase semble donc réalisable.

b. La seconde phase d'attaque (attaque sulfatique)

Nous avons vu (cf. IV. C. 1. b.) que l'initiation de la corrosion a lieu préférentiellement au niveau des aciers les plus proches de la solution agressive, à savoir le cas 1. La configuration d'acier de la seconde phase correspondant le mieux à ce cas est donc celle du cas 1.

i. En début d'essai

La figure IV-13 présente la concentration en sulfate obtenue pour \tilde{t} (adimensionnel) = 1.

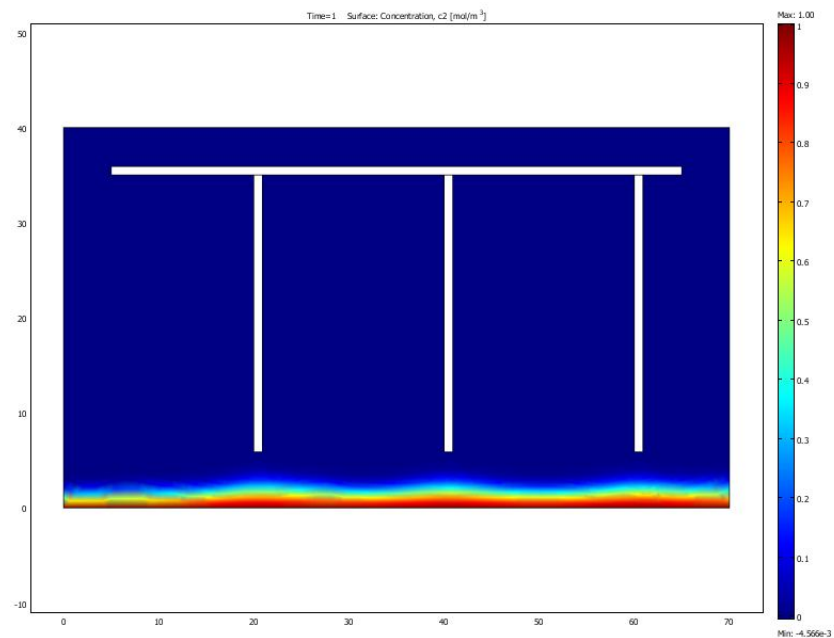


Figure IV-13 : Concentration en SO_4^{2-} à $\tilde{t} = 1$

La migration est plus importante à la verticale des épingle, ceci étant dû à la présence d'un champ électrique maximal pour ces abscisses. Si l'on compare les profondeurs de pénétration à celle obtenues pour la première phase à la même échéance (cf. figure IV-12), les profondeurs sont nettement plus faibles pour la dernière simulation. Cela doit s'expliquer par la valeur du champ électrique du béton de peau qui est nettement plus faible dans ce cas que dans l'autre (cf. IV. C. 4. a.). On peut donc penser que la seconde phase du scénario nécessitera plus de temps que la première pour une quantité d'espèce ionique donnée.

ii. En fin d'essai

La figure IV-14 présente la concentration en sulfate obtenue pour \tilde{t} (adimensionnel) = 100.

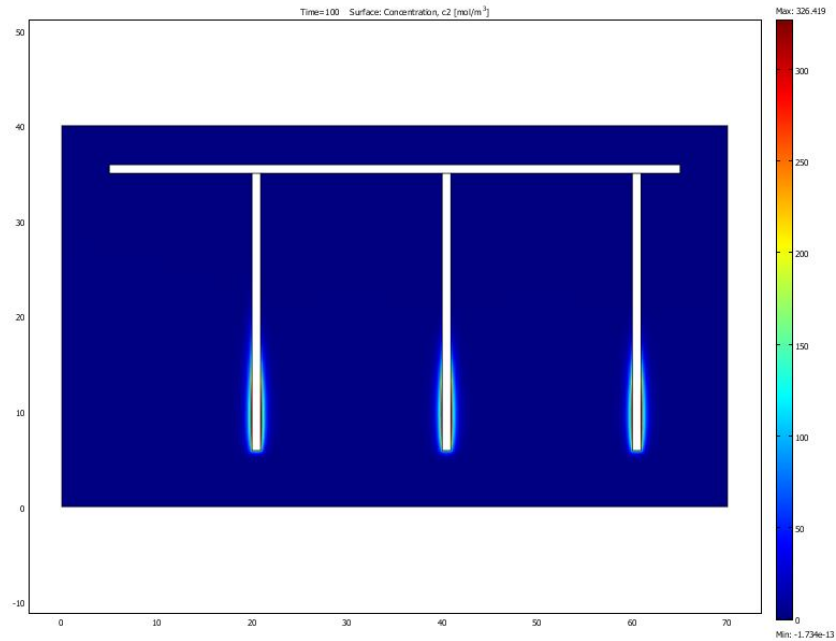


Figure IV-14 : Concentration en SO_4^{2-} à $\tilde{t} = 100$

L'accumulation des sulfates a lieu essentiellement au niveau des épingles, la concentration y est très importante. La figure IV-15 présente le profil en concentration obtenu au milieu de l'élément (pour $y=20$) à $\tilde{t} = 100$.

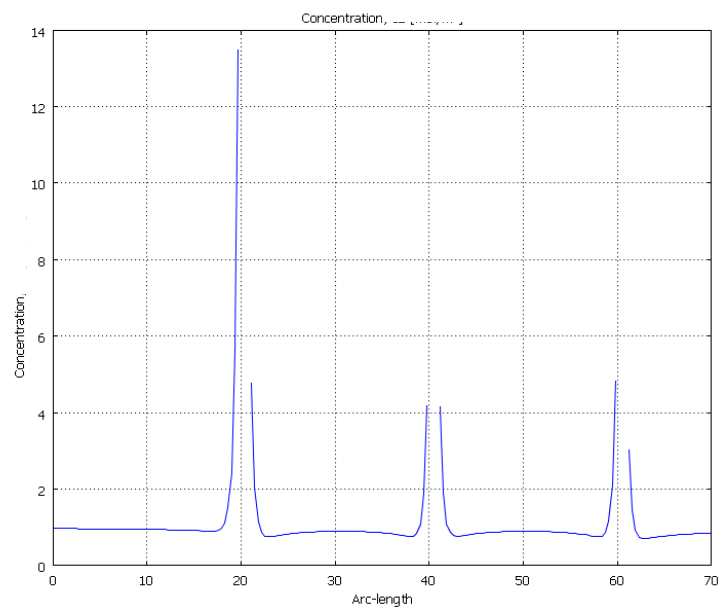


Figure IV-15 : Profil en SO_4^{2-} pour $y=20$ et $t = 100$

Ce profil confirme la migration préférentielle vers les épingles ($c > 12$). Néanmoins, la totalité du béton est pénétré ($c = 1$) à mi-hauteur à cette échéance, confirmant la migration des sulfates au cœur du matériau.

6. Conclusions

Les différentes études sur le comportement en migration des espèces ioniques ont montré que :

- L'accumulation des chlorures est massive au niveau du premier lit d'armature. Cela laisse présager une corrosion de ces aciers.
- La migration des sulfates à cœur du matériau durant la seconde phase du scénario semble aussi possible, néanmoins :
 - Les cinétiques sont plus lentes en raison d'un champ électrique plus faible,
 - Les sulfates migrent préférentiellement en direction des épingles.

7. Perspectives

Différentes améliorations peuvent être apportées à la simulation de la migration des espèces ioniques :

- La prise en compte des principaux ions présents dans la solution interstitielle,
- La prise en compte des interactions des espèces agressives avec la matrice cimentaire,
- La réalisation des simulations en 3D afin de considérer l'effet du champ électrique suivant la troisième direction.
- La modélisation de la corrosion par l'utilisation d'un modèle adapté.

E. Optimisation du flux ionique

Nous venons de voir qu'il est possible de faire migrer une espèce ionique depuis une électrode externe jusqu'à une électrode interne par l'imposition d'un champ électrique. Un objectif suivant est donc l'optimisation de cette pénétration ionique : est-il possible d'obtenir un flux plus homogène ? Par quel moyen ?

Après une présentation de la problématique, deux cas seront traités et exploités dans cette section (Auger et al., 2008).

1. La problématique

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons au flux ionique au travers d'un milieu poreux tel que le béton. L'objectif de ce travail est d'optimiser le flux ionique par l'utilisation d'électrodes intermédiaires : par analogie avec la théorie constructale (Bejan, 2004), le positionnement, la valeur du potentiel ainsi que le nombre de ces électrodes intermédiaires sera déterminé.

2. La position optimale des électrodes

a. L'élément

La figure IV-16 présente l'élément considéré au cours de la simulation :

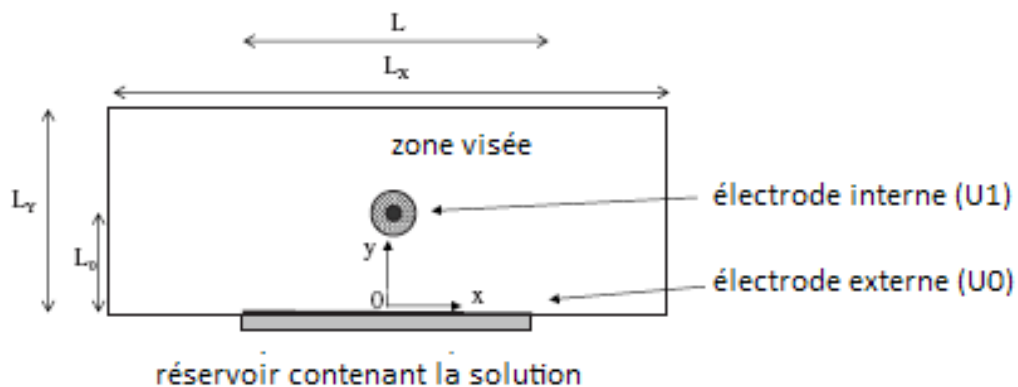


Figure IV-16 : Caractéristique de l'élément 2D

L'élément est en béton de longueur L_x et de largeur L_y . Le matériau est en contact avec un réservoir contenant la solution agressive (de longueur L), ce dernier faisant par là même office de cathode. L'objectif dans un premier temps est de faire pénétrer l'espèce ionique jusqu'à une zone visée à l'aide d'une électrode ainsi insérée au droit du matériau, à une distance L_0 du réservoir. L'origine du plan (x, y) correspond à la limite du réservoir selon y et à mi-distance selon x et tels que représentés sur la figure IV-16. Une DDP est établie entre l'électrode interne (U_1) et l'électrode externe (U_0).

b. Le premier niveau d'électrodes

- Le matériau est considéré saturé,
- Ses caractéristiques intrinsèques sont supposées homogènes,
- La concentration initiale en espèce agressive du matériau est nulle.

La relation (IV-24) propose la loi de courant (Newman, 1991):

$$j = \frac{I}{A} = F \sum_{i=1}^n z_i J_i \quad (IV-24)$$

Avec j la densité de courant (A/m²), I le courant électrique résultant (A), A la surface du matériau perpendiculaire à la direction de transport (m²) et J_i le flux ionique de l'espèce i .

Le flux a été défini par l'équation de Nernst-Planck (cf. IV. A. 1. a.) (IV-25) :

$$J_i = -D_i(\nabla c_i + z_i \frac{F}{RT} c_i \nabla \phi) \quad (IV-25)$$

Dans le cas d'une diffusion de l'espèce ionique, le gradient du potentiel de membrane (IV-26) peut être obtenu en considérant le terme de gauche de la loi de courant (IV-24) nul :

$$\nabla \phi = - \frac{RT}{F} \frac{\sum_i z_i D_i \nabla c_i}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \quad (IV-26)$$

En combinant la relation (IV-24) avec la (IV-25), on obtient (IV-27) :

$$j = \frac{I}{A} = -F \sum_i D_i z_i \nabla c_i - \frac{F^2}{RT} \nabla \phi \sum_i z_i^2 D_i c_i \quad (IV-27)$$

Lorsque le matériau compris entre les deux électrodes est saturé, la concentration est constante et donc $\nabla c_i = 0$. Le premier terme à droite de l'équation (IV-27) disparaît et le potentiel de membrane (IV-26) devient nul. Finalement, le potentiel électrique, qui est dû d'une part au potentiel de membrane et d'autre part à la source externe, devient $\Delta U/L'$, avec L' la distance entre les deux électrodes.

La relation (IV-27), après simplifications, peut s'exprimer en fonction de ΔU (IV-28) :

$$\Delta U = -L' \frac{RT}{F^2} \frac{1}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \frac{I}{A} \quad (IV-28)$$

Avec A la surface considérée. Par analogie avec la loi d'Ohm, la relation (IV-22) peut être définie par une résistance globale (R_{net}) (IV-29) :

$$R_{net} = \frac{RT}{F^2} \frac{1}{\sum_i z_i^2 D_i c_i} \frac{L'}{A} \quad (IV-29)$$

L'optimisation des flux résulte de la recherche de résistances minimales. Dans notre cas, on considère des résistances électriques. La relation (IV-29) peut être approchée par une analyse des ordres de grandeur (IV-30) :

$$R_{net} \sim \frac{RT}{F^2} \frac{1}{D_0 \Delta c} \frac{L'}{L} \quad (IV-30)$$

La résistance est minimale quand $L' = L'(x)$ est minimum, soit pour $L'(x) = L_0$.

On peut s'attendre à ce que le domaine pénétré par l'espèce ionique entre le réservoir et la zone ciblée ait une forme symétrique tel qu'esquissé par la figure IV-17 :

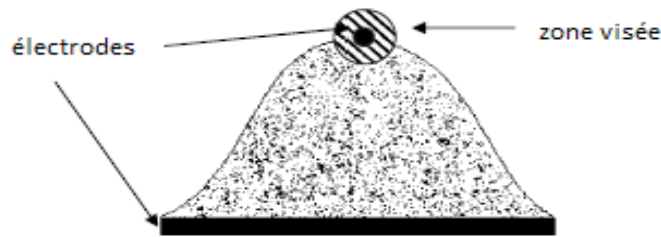


Figure IV-17 : domaine pénétré par l'espèce ionique

Le front de pénétration de l'espèce ionique n'est pas homogène puisque les résistances dépendent de $L'(x)$.

c. Le second niveau d'électrodes

Un second niveau d'électrodes internes est positionné entre les deux électrodes précédentes. Nous avons opté pour deux électrodes supplémentaires placées symétriquement par rapport à l'axe Oy. La figure IV-18 présente le nouvel élément en considérant l'ajout du lit d'électrodes intermédiaires :

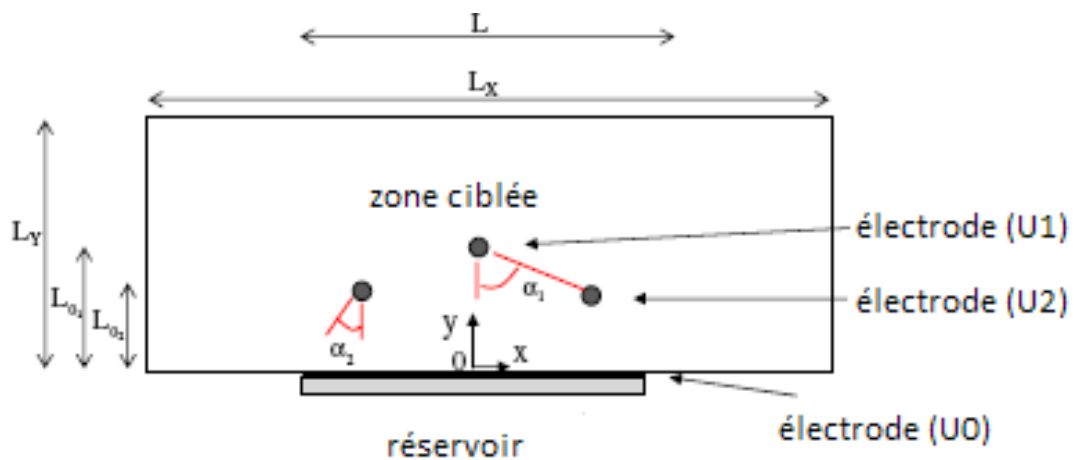


Figure IV-18 : Caractéristiques du lit intermédiaire

Nous avons vu que la résistance optimale dans le cas d'une électrode peut s'écrire (IV-31) :

$$R_{net\ opt} \sim \frac{RT}{F^2} \frac{1}{D_0 \Delta c} \frac{L_{01}}{L} \quad (IV-31)$$

La résistance est minimale lorsque le rapport L_{01}/L est minimal.

Les deux nouvelles électrodes sont placées respectivement à $x=L/4$ et $x=-L/4$, le rapport optimal est donc $2L_{02}/L$. la résistance optimale pour le second lit d'électrodes est (IV-32) :

$$R_{net\ opt\ 2} \sim \frac{RT}{F^2} \frac{1}{D_0 \Delta c} \frac{2L_{02}}{L} \quad (IV-32)$$

Par conséquent, $L_{02} = L_{01}/2$, les flux ioniques (en ordre de grandeur) correspondant sont respectivement (IV-33) et (IV-34) :

$$J_1 \sim D_0 \frac{F}{RT} \Delta c \frac{\Delta U_1}{L_{01}} \quad (IV-33)$$

$$J_2 \sim D_0 \frac{F}{RT} \Delta c \frac{\Delta U_2}{L_{02}} \quad (IV-34)$$

La distribution ionique est plus homogène lorsque les deux flux sont égaux. Finalement, en combinant les relations (IV-29 et 30) avec le fait que $L_{02} = L_{01}/2$, on obtient $\Delta U_2 = \Delta U_1/2$.

3. La simulation

Les simulations ont été réalisées sous Comsol Multiphysics en couplant le modèle « PDE Toolbox » à celui « Nernst-Planck avec prise en compte de l'électroneutralité ». Ces modèles ayant déjà été utilisés pour les simulations du comportement ionique durant les scénarios (cf. IV. D.), leur principe ne sera pas repris dans ce chapitre.

a. L'élément

Les éléments de l'étude sont ceux présentés par les figures IV-16 et IV-18

b. Les conditions initiales

Les conditions initiales sont présentées par le tableau IV-3 :

$Z_1 = -Z_2$
$\frac{\tilde{D}_1}{\tilde{D}_2} = \frac{2}{3}$
$p = 0.2$

Tableau IV-3 : Conditions initiales

c. Les conditions aux limites

Les conditions aux limites sont présentées dans le tableau IV-4 :

Position de la limite		Conditions sur cette limite
$-L/2 \leq \tilde{x} \leq L/2$	$\tilde{y} = 0$	$\tilde{c}_i=1, \tilde{U}_0=0$
$-L/2 \geq \tilde{x}$ et $\tilde{x} \geq L/2$	$\tilde{y} = 0$	$\tilde{c}_i=0$, isolation électrique
$\tilde{x} = \pm L_x/2$	$0 \leq \tilde{y} \leq L_y$	symétrie
$-L/2 \leq \tilde{x} \leq L/2$	$\tilde{y} = L_y$	symétrie
1 ^{er} lit d'électrodes, $\tilde{x} = 0$ et $\tilde{y} = L_{01}$		$\tilde{c}_i=0, \tilde{U}_1=1$
2 ^{ième} lit d'électrodes, $\tilde{x} = \pm L/4$ et $\tilde{y} = L_{02}$		$\tilde{c}_i=0, \tilde{U}_1=0.5$

Tableau IV-4 : Conditions aux limites

4. Les résultats

La figure IV-19 montre les concentrations obtenues à $\tilde{t}=0.1$ pour un lit (a) ainsi que pour deux lits d'électrodes (b) :

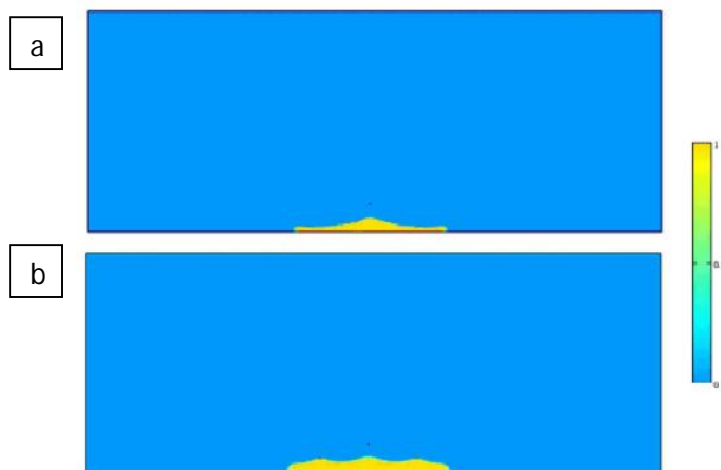


Figure IV-19 : Concentration pour un lit (a) et pour deux lits d'électrodes (b)

On constate que, pour une même échéance, l'espèce ionique pénètre sur un domaine plus important lorsque l'on est en présence des deux lits d'électrodes plutôt que lorsqu'il y en a qu'un seul. Par ailleurs, les valeurs du flux ionique (adimensionnel) sont $\tilde{J} = 0.668$ pour le cas (a) contre 1.948 dans le cas (b). L'implantation du second lit d'électrode a ainsi augmenté d'un facteur 3 le flux ionique. Le flux ionique sous forme adimensionnelle peut aussi s'écrire (IV-35) :

$$\tilde{J}_i = -\tilde{D}_i(\mathbf{B}\nabla\tilde{c}_i + \mathbf{z}_i\tilde{c}_i\nabla\tilde{\phi}) \quad (IV-35)$$

Où $\tilde{J}_i = J_i/\Delta J$ avec $\Delta J = D_0\Delta c/L_x B$

La position du second lit d'électrodes a été choisie initialement à $x=\pm L/4$. Nous avons fait varier la position de ce lit selon x , afin de déterminer sa position optimale engendrant un flux maximal. La position selon y ainsi que le potentiel électrique sont inchangés. Les conditions initiales et aux limites ne varient pas non plus (cf. tableau IV. 3. et 4.). Les résultats obtenus pour les échéances $\tilde{t} = 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ et 0.5 sont rapportés sur la figure IV-20 :

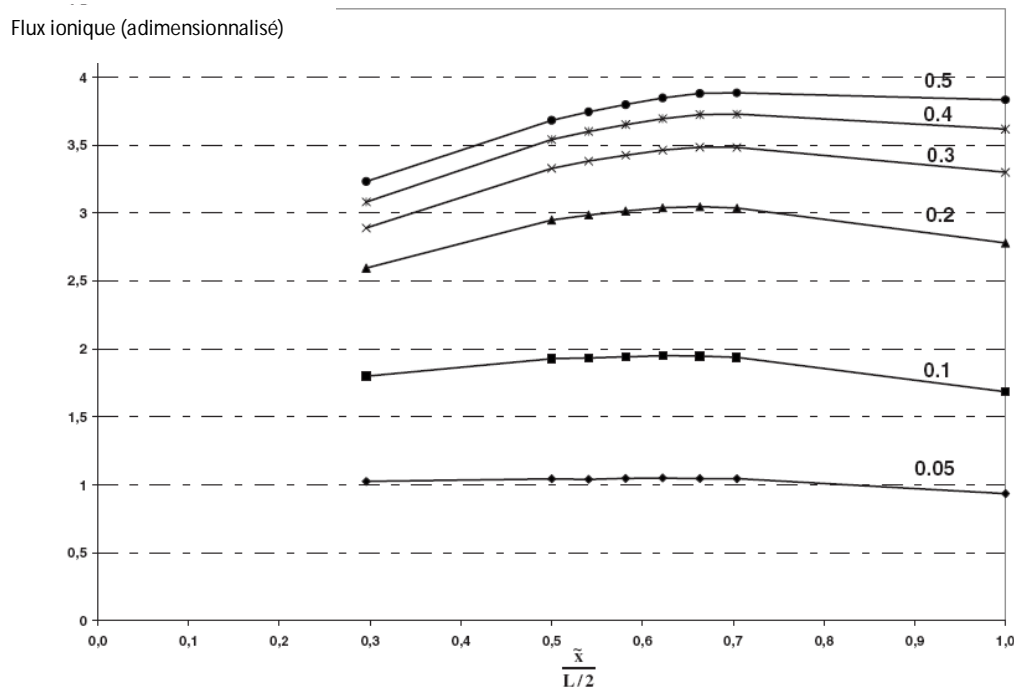


Figure IV-20 : Flux ionique en fonction de la position du second lit d'électrodes

La figure IV-20 montre tout d'abord que la position des électrodes a une influence sur la valeur du flux ionique : la position optimale correspond à $\tilde{x} \cong \frac{2}{3} \frac{L}{2}$. Au-delà de cette valeur, pour la position limite des électrodes à $\pm L/2$, le flux ionique est plus faible que celui obtenu pour la position optimale pour l'ensemble des échéances jusqu'à $\tilde{t} = 0.4$. Par contre, pour $\tilde{t} = 0.5$, les flux sont identiques pour les deux positions des électrodes évoquées précédemment. Pour la configuration optimale $x \sim \frac{2}{3} \frac{L}{2}$,

l'électrode du premier lit ainsi que l'une du second lit forment avec l'axe des y une zone de pénétration triangulaire définie par un angle α_1 de telle sorte que $\tan \alpha_1 = \frac{2}{3} \frac{L_0}{L_{01}}$.

En l'absence de contrainte sur la géométrie de l'électrode et dans l'optique de faire pénétrer l'espèce ionique sur la plus grande surface, une électrode de type linéaire est certainement plus efficace que les électrodes ponctuelles de la simulation. Néanmoins, la configuration se rapprochant la plus de ce cas est lorsque le second lit et au niveau (selon y) du premier lit d'électrodes. La position optimale des électrodes selon \tilde{x} pour ce cas là ($\tilde{y} \cong L_{01}$) est étudiée à différentes échéances. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure IV-21 :

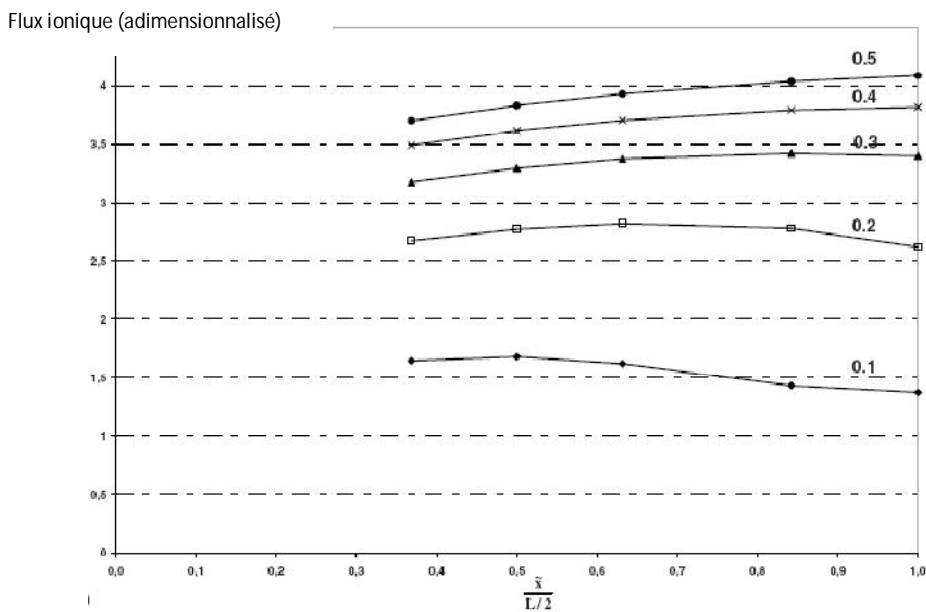


Figure IV-21 : Flux ionique en fonction de la position du second lit d'électrodes

Au début de la migration (pour $\tilde{t} = 0.1$), les flux ioniques sont plus faibles dans le cas présenté que lorsque le second lit d'électrodes est à une ordonnée proche de l'électrode externe. Cela s'explique par le fait que le champ électrique diminue à mesure que les électrodes s'éloignent. Nous pouvons aussi remarquer que le flux ionique est meilleur lorsque la position du second lit est proche de $\tilde{y} \cong L_{01}$.

La figure IV-22 montre la simulation obtenue lorsque le second lit est placé « à la limite », soit pour $\tilde{x} \cong \pm \frac{L}{2}$ et $\tilde{y} \cong L_{01}$:



Figure IV-22 : Concentration pour les deux lits à la même ordonnée

On constate que la distribution tend à être uniforme lorsque $\tilde{y} \cong L_{01}$.

En suivant la même procédure, on peut imaginer l'implantation d'un troisième lit d'électrodes, son rôle étant de distribuer encore plus uniformément l'espèce ionique au cœur du matériau. Nous avons déterminé que le flux est optimisé pour les caractéristiques suivantes du second lit : $\tilde{U}_2 = \frac{\tilde{U}_1}{2}$, $\tilde{x} \cong \frac{2}{3} \frac{L}{2}$ et $\tilde{y} = \frac{L_{01}}{2} = L_{02}$. Nous avons déterminé que la position optimale du second lit d'électrodes correspond à $\tan \alpha_1 = \frac{2}{3} \frac{L_0}{L_{01}}$. Par analogie, on peut ainsi implanter le troisième au $\frac{2}{3}$ de la distance disponible selon l'axe x. On peut ainsi conclure que la position du troisième niveau d'électrodes est dictée par $\tan \alpha_2 = \left(\frac{2}{3}\right)^2 \frac{L}{L_{01}}$.

La figure IV-23 montre les résultats obtenus à $\tilde{t} = 0.1$ pour trois niveaux d'électrodes ($\tilde{U}_3 = \frac{\tilde{U}_2}{2}$).



Figure IV-23 : Concentration pour trois niveaux d'électrodes

Là encore, la pénétration de l'espèce ionique sur une plus grande surface témoigne de la meilleure uniformité du flux ionique.

L'influence du nombre de niveau sur le flux ionique est présentée par la figure IV-24 :

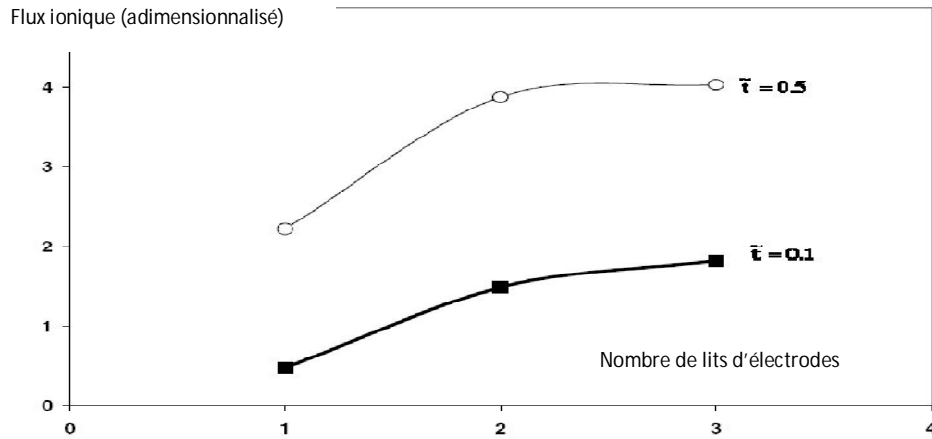


Figure IV-24 : Influence du nombre de lits d'électrodes sur le flux ionique

On constate tout d'abord que la valeur des flux ioniques augmente avec le nombre d'électrodes. Cette augmentation des flux ioniques tend à diminuer lorsque le nombre d'électrodes devient supérieur à 2. Dans une optique d'obtenir un flux ionique le plus homogène possible et pour une configuration de type « électrode ponctuelle – électrode surfacique », le nombre optimal de niveau d'électrodes est 3.

5. Les lignes ioniques

Le concept de lignes ioniques est proposé par analogie avec les lignes de champ utilisées en mécanique des fluides et les lignes de chaleur en transfert de chaleur convectif (Bejan, 2004). Les lignes de champ, les lignes de chaleur et ici les lignes ioniques sont des méthodes de visualisation des phénomènes de transports dans le matériau 2D.

La fonction ionique I_F est définie par les relations (IV-36 et 37).

$$\frac{\partial I_{F,i}}{\partial y} = \frac{\partial c_i}{\partial x} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (IV-36)$$

$$-\frac{\partial I_{F,i}}{\partial x} = \frac{\partial c_i}{\partial y} + z_i \frac{F}{RT} c_i \frac{\partial \phi}{\partial y} \quad (IV-37)$$

La fonction ionique définie ainsi satisfait à l'équation de continuité (IV-3). Cela peut se vérifier en faisant la différence des termes de l'équation (IV-32) selon les x et de l'équation (IV-33) selon les y puis en additionnant les deux équations terme par terme. La forme adimensionnelle de la fonction ionique peut être définie par les relations (IV-38 et 39) :

$$\frac{\partial \tilde{I}_{F,i}}{\partial \tilde{y}} = B \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{x}} + z_i \tilde{c}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{x}} \quad (IV-38)$$

$$\frac{\partial \tilde{I}_{F,i}}{\partial \tilde{y}} = B \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{x}} + z_i \tilde{c}_i \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial \tilde{x}} \quad (IV-39)$$

Avec $\tilde{I}_F = \frac{I_F}{\Delta I_F}$ et $\Delta I_F = \frac{\Delta c}{B}$.

La figure IV-25 propose les lignes ioniques pour deux configurations d'électrodes, une seule électrode (a) et deux niveaux d'électrodes (b) :

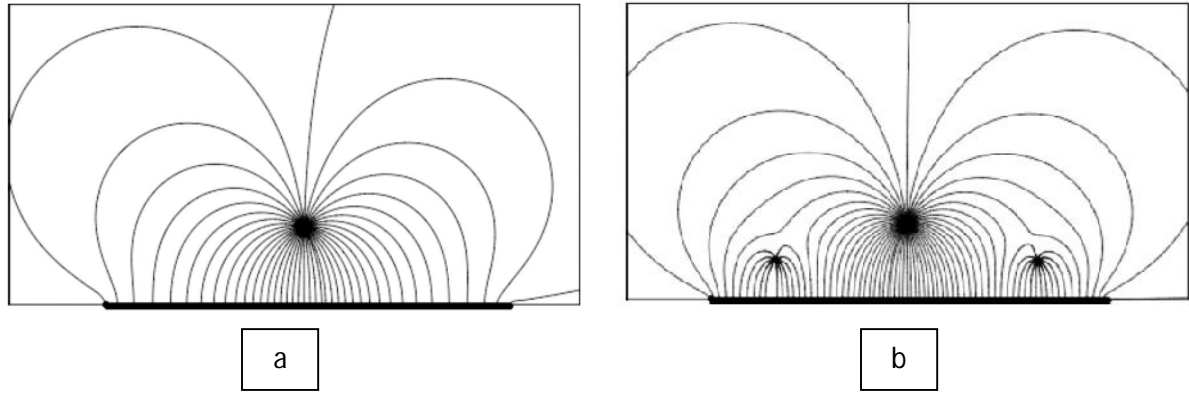


Figure IV-25 : Lignes ioniques pour deux configurations d'électrodes

En présence d'une seule électrode (a), les lignes ioniques sont concentrées essentiellement dans la zone correspondant à la plus faible résistance ($\tilde{x}=0$). Le rôle du second lit est donc de distribuer plus uniformément l'espèce ionique dans le matériau.

6. Conclusions

L'un des objectifs de cette partie était l'optimisation du flux ionique. Les différentes études numériques couplées à des simulations ont montré que cet objectif est atteint par l'implantation d'électrodes supplémentaires. Les caractéristiques optimales des niveaux d'électrodes ((\tilde{x}, \tilde{y}) et \tilde{U}) ont aussi été déterminés.

CHAPITRE V

VERS UN SCENARIO D'APPLICATION INDUSTRIELLE

CHAPITRE V VERS UN SCENARIO D'APPLICATION INDUSTRIELLE

Un des objectifs de ce travail de thèse est la proposition d'un procédé industriel de déconstruction résultant de l'attaque combinée ou non des espèces ioniques agressives. L'étude découplée des mécanismes de dégradation ainsi que des dégradations engendrées a permis d'envisager différents cas d'attaque ou scénarii (cf. V. A). L'optimisation du procédé mais aussi des paramètres expérimentaux s'est effectuée par phases successives : les scénarii ont été d'abord testés sur des éprouvettes armées, de même géométrie que celle utilisée pour l'attaque sulfatique accélérée (cf. V. B). Les essais ont été ensuite réalisés sur des maquettes en béton armé plus imposantes (50 x 25 x 10 cm) afin d'affiner le procédé expérimental (cf. V. C). La réalisation de l'essai sur des blocs (70 x 70 x 40 cm) doit permettre de vérifier si les objectifs initialement fixés sont atteints (cf. V. D). La perspective d'une application industrielle est finalement abordée (cf. V. E.).

A. Définition des scénarii

1. Rappel des objectifs

L'objectif de départ est la dégradation ou du moins la fragilisation significative d'un élément massif du type de ceux utilisés dans les enceintes de protection des centrales nucléaires. Même si l'étude peut être élargie par la suite, les éléments considérés au cours de ce travail sont uniquement des éléments en béton armé, d'épaisseur conséquente (≈ 1 m) et fortement armés par plusieurs nappes d'aciers (densité d'acier $> 100 \text{ kg/m}^3$). Le procédé, pour être intéressant d'un point de vue économique, doit être aussi efficace si ce n'est plus que les méthodes traditionnelles utilisées actuellement. Il est donc nécessaire d'avoir des cinétiques importantes, d'où le choix d'accélérer les transports des espèces ioniques et par la même les dégradations potentielles par l'imposition d'un champ électrique. L'étude numérique sur la répartition du potentiel électrique au sein de l'élément armé a fait émerger une difficulté supplémentaire. La continuité électrique limite fortement l'accélération des transports ioniques au cœur du matériau. Le procédé retenu devra ainsi engendrer l'attaque la plus rapide et la plus sévère possible, la rupture de la continuité électrique semble un préalable indispensable à l'accomplissement de ces objectifs.

2. Les scénarii envisagés

Les agents agressifs retenus sont les sulfates et les chlorures. L'étude découplée de ces deux espèces a été abordée aux chapitres II. et III. Trois protocoles d'utilisation de ces agents sont envisageables : uniquement une espèce, les deux espèces simultanément ou une action consécutive de ces dernières. De même, l'accélération des phénomènes par l'application du champ électrique autorise deux montages possibles : l'utilisation de l'acier en tant qu'anode ou l'utilisation d'anodes extérieures. La figure V-1 schématise les deux méthodes de polarisation évoquées :

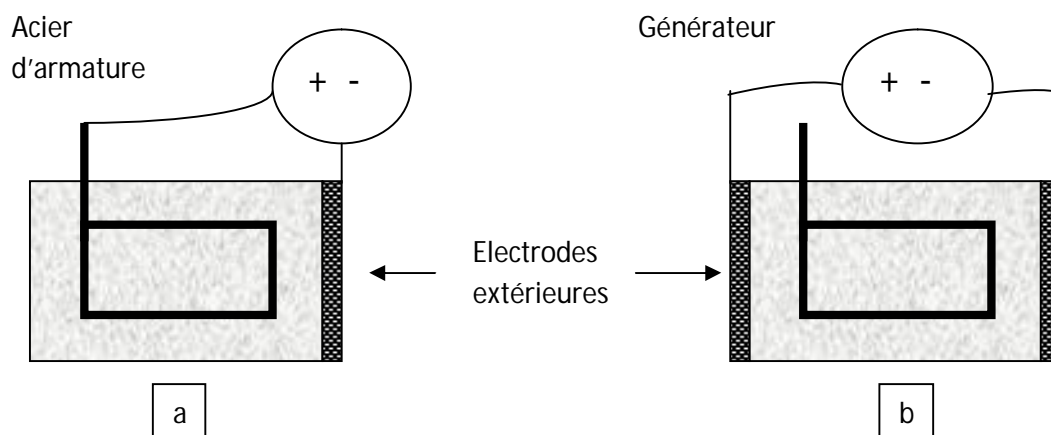


Figure V-1 : Schéma de polarisation : polarisation de l'acier (a) ou polarisation par anode extérieure (b)

La compilation de ces différentes attaques fait émerger 10 scénarii possibles (tableau V-1) :

Scénarii	Séquence d'attaque	polarisation	Efficacité présumée
1	SO_4^{2-}	Anode extérieure	-
2	Cl^-	Anode extérieure	-
3	$SO_4^{2-} + Cl^-$	Anode extérieure	-
4	SO_4^{2-} puis Cl^-	Anode extérieure	-
5	Cl^- puis SO_4^{2-}	Anode extérieure	-
6	SO_4^{2-}	Acier	+
7	Cl^-	Acier	++
8	$SO_4^{2-} + Cl^-$	Acier	+
9	SO_4^{2-} puis Cl^-	Acier	+
10	Cl^- puis SO_4^{2-}	Acier	+++

Tableau V-1 : Les différents scénarii possibles (Efficacité de - (médiocre) à +++ (bonne))

L'efficacité des différents scénarii est évaluée à partir des connaissances acquises sur les deux espèces ioniques au cours des essais accélérées. Le principal critère est la sévérité de l'attaque. Un préalable nécessaire est la consommation importante des armatures. Or la polarisation par anode extérieure ne satisfait pas ce critère. En outre, la modélisation a montré que ce type de polarisation ne permet pas d'obtenir un champ électrique au cœur du matériau (cf. IV. C.). nous avons vu aussi précédemment (cf. III. B. 1.) que le fait d'imposer un champ électrique entre deux électrodes externes accélère la pénétration des espèces et non les cinétiques de corrosion des aciers. Par conséquent, l'ensemble des scénarii proposant une polarisation par anode externe (scénarii 1 à 5) ont été écartés. Le scénario 6 est une attaque singulière au SO_4^{2-} . Ces derniers ont un pouvoir dépassivant nettement plus faible que celui des Cl^- (Ahmadi-Hachemi, 1974), la cinétique de corrosion serait alors sans doute nettement plus lente. Durant la première phase de l'essai correspondant à la consommation des aciers, l'espèce agressive ne pénètre sous champ électrique uniquement que sur les quelques premiers centimètres du béton de peau. Une fois l'armature consommée et en l'absence de Cl^- , l'attaque peut être par contre conséquente ; Cela a été abordé lors du chapitre sur l'attaque sulfatique (cf. II. A.). Ce scénario a été écarté non pas en raison de la sévérité des dégradations mais plutôt pour ses faibles cinétiques supposées, notamment de corrosion des aciers. Le scénario 7 correspond à l'attaque seule des Cl^- . Les résultats obtenus sur les maquettes (11 x 22 cm) armée (cf. III. C. 1.) montrent une consommation quasi-complète de l'armature en quelques semaines, entraînant par là-même la fissuration importante du matériau et donc la forte diminution de ses propriétés mécaniques. Les dégradations concernent néanmoins principalement l'armature et non le matériau béton. La présence concomitante des deux espèces dans le scénario 8 semble limiter la corrosion des armatures. Ces arguments ont été avancés dans la littérature (Al-Amoudi et al., 2007, ...) et confirmés par les essais de corrosion accélérée (cf. III. D). Le scénario 9, de par l'attaque initiale au SO_4^{2-} , a la même cinétique de corrosion que le scénario 6. L'apport par la suite de Cl^- ne semble pas augmenter la sévérité des dégradations du matériau béton (cf. III. D. 1.). Le scénario qui semble finalement le plus efficace est par conséquent le 10 : la corrosion au cours de la première phase de l'essai est accélérée par la présence des chlorures, les sulfates pénètrent ensuite à cœur du matériau par le réseau poreux mais aussi par les fissures générées par l'expansion des produits de corrosion afin de dégrader fortement le béton. Ce scénario est donc celui qui a été retenu pour les essais sur maquette. Il n'est pas possible de tester l'ensemble des scénarii potentiels au cours d'une thèse. Il serait néanmoins judicieux que ces derniers puissent faire l'objet d'une étude comparative ultérieure.

B. L'essai en laboratoire

1. La démarche

L'étude du scénario tel qu'il est envisagé précédemment s'est effectuée en plusieurs étapes : elle a consisté initialement à utiliser un dispositif et des corps d'épreuve réalistes mais similaires à ceux utilisés dans les essais accélérés afin de faciliter la comparaison des résultats et enrichir ainsi nos connaissances sur la compréhension des phénomènes engendrés. Le dispositif retenu est donc celui

déjà utilisé pour l'essai d'attaque sulfatique accélérée. Il est constitué de deux cellules situées de part et d'autre de l'éprouvette. Des corps d'épreuves cylindriques (11 x 11 cm) armés d'une cage d'armature (cf. I. A. 6.) ont été conçus et réalisés pour ces essais. La principale contrainte concernant la conception du ferrailage fut son réalisme et sa similitude avec ceux couramment employés pour réaliser des murs armés. Afin de garder une densité d'acier courante ($> 100 \text{ Kg/m}^3$), nous avons préféré diminuer les sections d'aciers plutôt qu'utiliser une armature unique de grosse section : les cadres sont réalisés avec des ronds lisses feE 24 ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) et connectés à des armatures longitudinales de même nature et de diamètre 2 mm. La densité d'acier des éprouvettes est environ de 105 Kg/m^3 . Nous avons observé précédemment au cours des essais de corrosion la fissuration précoce de l'éprouvette. Une telle fissuration durant ces essais et avec le dispositif retenu nécessite leur arrêt. Pour y remédier, des bandes de carbone recouvertes de résine époxy sont disposées sur l'éprouvette afin d'assurer sa cohésion même en présence de fissuration.

2. L'essai

La figure V-2 présente le montage expérimental ainsi que les conditions d'essai :

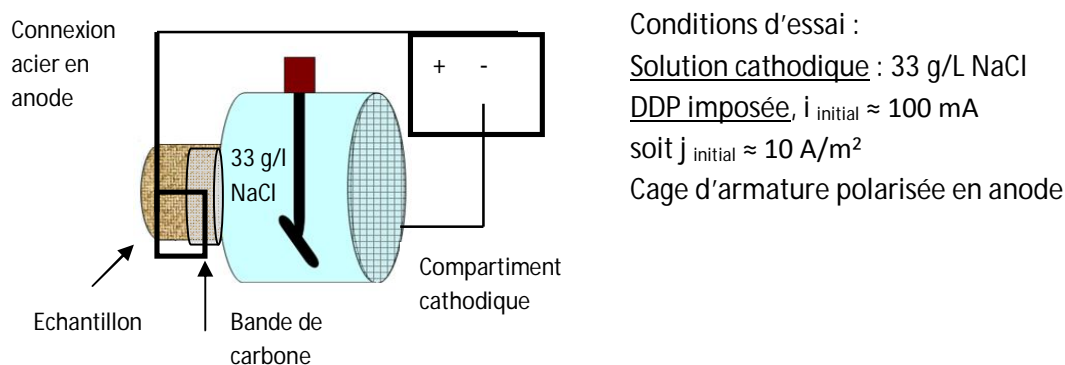


Figure V-2 : L'essai sur les éprouvettes (11 x 11 cm) armées

La solution cathodique est la même que pour l'essai de corrosion accélérée, soit 33 g/L de NaCl (20 g/L de Cl), le compartiment anodique ne contient aucune solution, il sert uniquement à consolider la rigidité de l'ensemble (il n'est pas représenté sur la figure V-2).

3. Les résultats

L'exploitation de ces essais a consisté à analyser l'évolution de l'intensité en fonction du temps, à effectuer des observations visuelles des échantillons après essai et à déterminer la profondeur de pénétration des Cl au sein des éprouvettes.

a. Comportement électrique

L'évolution de l'intensité au cours de l'essai est représentée par la figure V-3 :

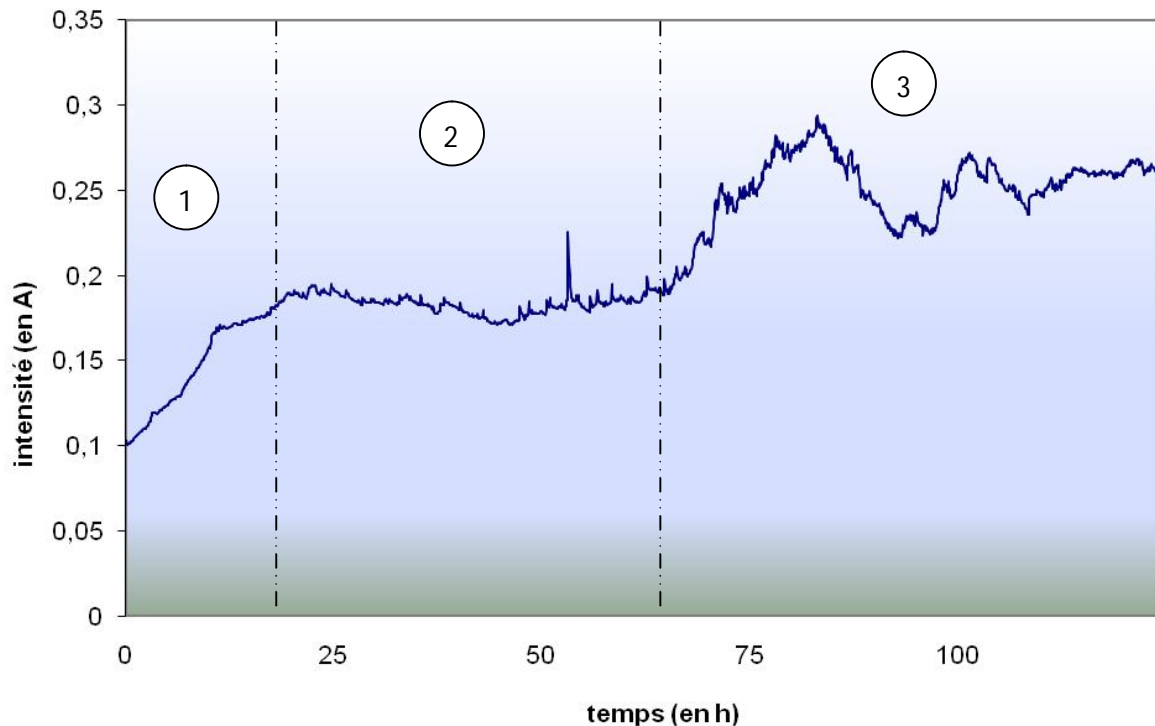


Figure V-3 : L'évolution de l'intensité au cours de l'essai

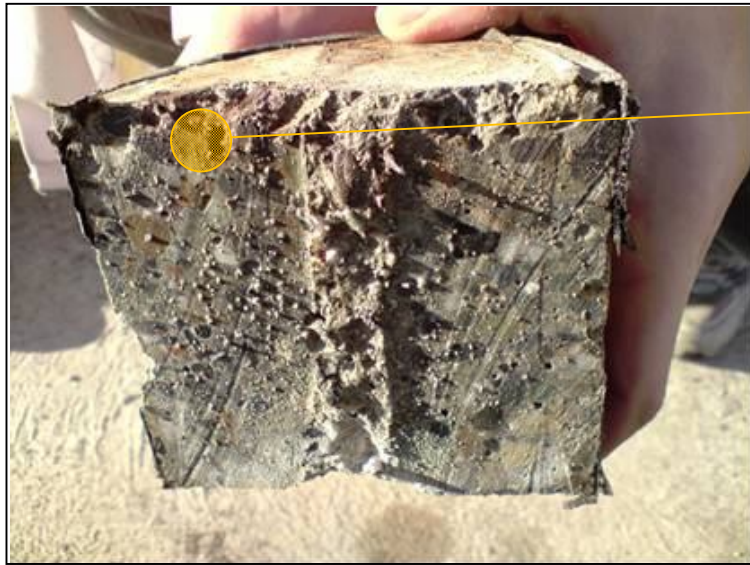
Contrairement aux précédents essais, l'intensité est multipliée par 2 dès les 25 premières heures d'essai. La faible épaisseur d'enrobage (5 mm) autorise une mise en équilibre de la solution très rapide. Par contre, la force ionique reste très importante, pouvant expliquer un tel comportement électrique. L'espèce ionique pénètre très rapidement au niveau de l'acier, la dépassement de l'armature se trouvant au plus près de la face exposée est amorcée au bout de quelques heures (≈ 25 heures). S'en suit une seconde phase durant laquelle l'intensité se stabilise (de 25 à 65 heures) : les chlorures pénètrent en quantité importante au niveau de l'armature. Au cours de la phase 3, l'intensité est multipliée par environ 1,5. On peut interpréter cette augmentation par l'amorçage et la propagation de la corrosion. La fluctuation de l'intensité au cours de cette période peut être attribuée au caractère local de la corrosion.

b. Arrêt de l'essai

Afin de mieux identifier les phénomènes se produisant durant l'attaque, nous avons décidé d'arrêter l'essai au cours de cette phase de corrosion, soit au bout de 5 jours. Après sciage de l'éprouvette dans le sens longitudinal, l'état des aciers a ensuite été observé et un essai au nitrate d'argent (AgNO_3) a permis de déterminer la profondeur de pénétration des chlorures.

c. Observations visuelles

La figure V-4 est une photographie d'une partie de l'échantillon après l'essai :



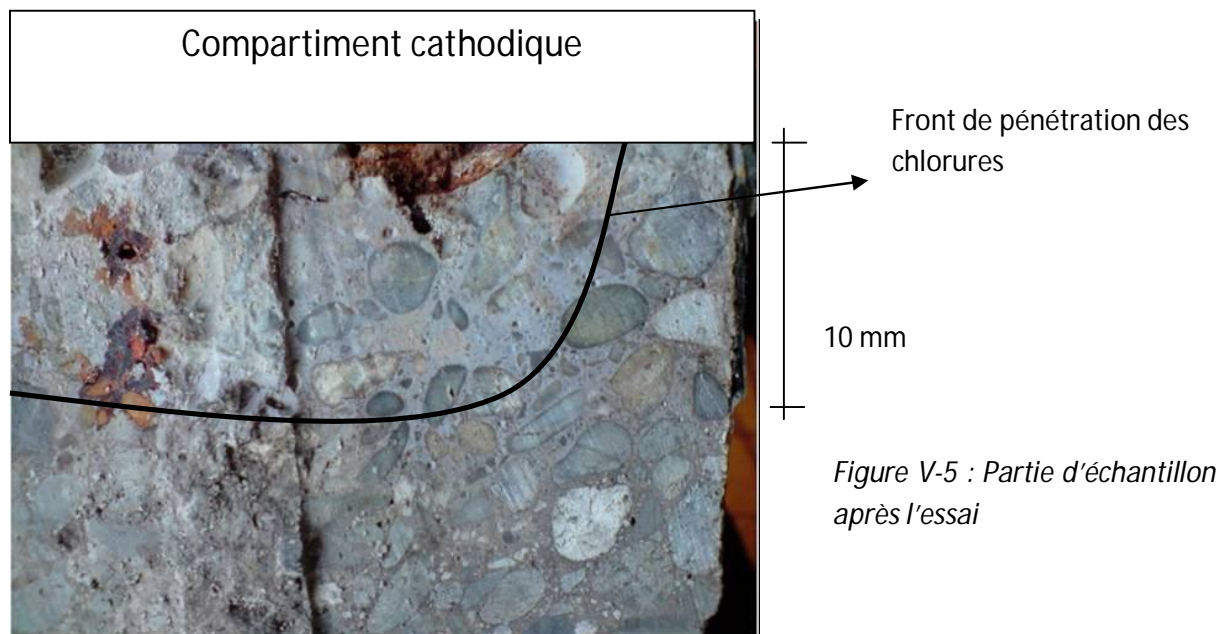
Acier consommé côté
compartiment cathodique

*Figure V-4 : Coupe longitudinale
partielle de l'échantillon
après l'essai*

L'armature au plus près de la solution (côté cathodique) a été consommée tandis qu'elle est intacte côté anodique. Ces observations viennent corroborer les hypothèses faites à la suite de l'analyse du comportement électrique : la corrosion a débuté pour le lit d'acier côté cathodique, à quelques millimètres de la solution en NaCl .

d. Détermination de la profondeur de pénétration des chlorures

La pulvérisation à la surface de l'échantillon (côté cathodique) d'une solution de nitrate d'argent permet de déterminer la profondeur de pénétration des chlorures dans le matériau (figure V-5). L'argent précipite avec les chlorures pour former du chlorure d'argent (AgCl), soluté stable de couleur blanchâtre qui noircit à la lumière.



Le front de pénétration des chlorures (en noir) permet de bien distinguer les deux zones : la zone contenant des chlorures (en partie supérieure) de celle n'en contenant pas. On constate que l'agent agressif a pénétré jusqu'à la première nappe d'acier. Cela conforte la difficulté pressentie quand à faire migrer les espèces ioniques au cœur de l'éprouvette en présence de la continuité électrique. Même si l'acier est corrodé en plusieurs points, on peut supposer que cela n'est pas suffisant, l'armature se comporte toujours comme une cage de Faraday.

4. Les orientations

Différentes remarques peuvent être effectuées à la suite de cet essai :

- Le suivi de l'évolution de l'intensité au cours du temps permet d'identifier les principales phases de l'essai et en particulier l'amorçage de la corrosion.
- Pour la durée d'essai choisie, la pénétration des chlorures uniquement jusqu'aux premiers aciers témoigne d'une absence de champ électrique au cœur du matériau : la rupture de cette continuité électrique nécessite une corrosion des armatures plus importante.

Cet essai préliminaire a néanmoins montré certaines limites comme la faible représentativité de l'éprouvette : en effet, la faible épaisseur d'enrobage entraîne un comportement électrique original. De plus, le dispositif utilisé nécessite des conditions expérimentales spécifiques aux essais de laboratoire (agitation, géométrie des éprouvettes, ...) et n'est donc pas applicable en l'état aux éléments massifs en béton armé rencontrés in-situ. En conséquence, nous avons décidé de poursuivre les essais sur des maquettes de dimension plus représentatives d'élément BA.

C. Du laboratoire au chantier

1. L'essai

a. La maquette (50 x 25 x 10 cm)

Afin de tendre vers un essai réaliste, des corps d'épreuve de dimensions plus importantes ont été confectionnés (I. A. 6) : des blocs en béton (50 x 25 x 10 cm) armés d'un treillis soudés HAFéE500 de diamètre 6 mm à maille carrée (5 x 5 cm) placé verticalement et au centre de l'éprouvette. L'enrobage est ainsi de 4.7 cm (± 0.3 cm) tandis que la quantité d'acier est voisine de 90 Kg/m³. Le choix d'une armature unique centrale autorise une épaisseur d'enrobage importante : l'étude de la corrosion de l'acier ainsi que de son impact sur l'élément macroscopique est de ce fait privilégiée.

b. Le dispositif

Un des enjeux majeurs de cet essai est, outre de tester les scénarii envisagés, de proposer un dispositif qui pourra être par la suite applicable aux éléments armés in-situ. Ce procédé doit répondre à certaines contraintes qui sont :

- L'application d'un champ électrique uniforme entre la surface de l'élément et la nappe d'acier,
- La présence des espèces agressives à la surface de l'éprouvette,
- La saturation du réseau poreux,
- Le maintien des conditions d'essais.

Certains dispositifs existent déjà en protection cathodique ou en déchloration. Ils ne seront cependant pas développés par la suite car ils ne permettent pas de répondre aux contraintes citées auparavant.

Des réponses fonctionnelles sont apportées à chacune de ces contraintes :

- Une cathode est placée au contact de la surface de l'éprouvette : une grille en acier inoxydable perforée permet d'obtenir un champ électrique uniforme. Cet alliage a été retenu en raison de sa bonne tenue à la corrosion.
- Un matériau poreux de type géotextile retient la solution contenant l'espèce ionique. Dans notre cas, un géotextile de type éponge expansée a été retenu.
- Un circuit fermé constitué d'une pompe et de buses d'injection permet de maintenir en permanence la concentration de l'espèce ionique à la surface ainsi qu'un certain degré de saturation du réseau poreux. La solution est recueillie puis pompée depuis un bac placé sous l'échantillon.

La figure V-6 présente une photographie ainsi qu'un schéma du dispositif développé :

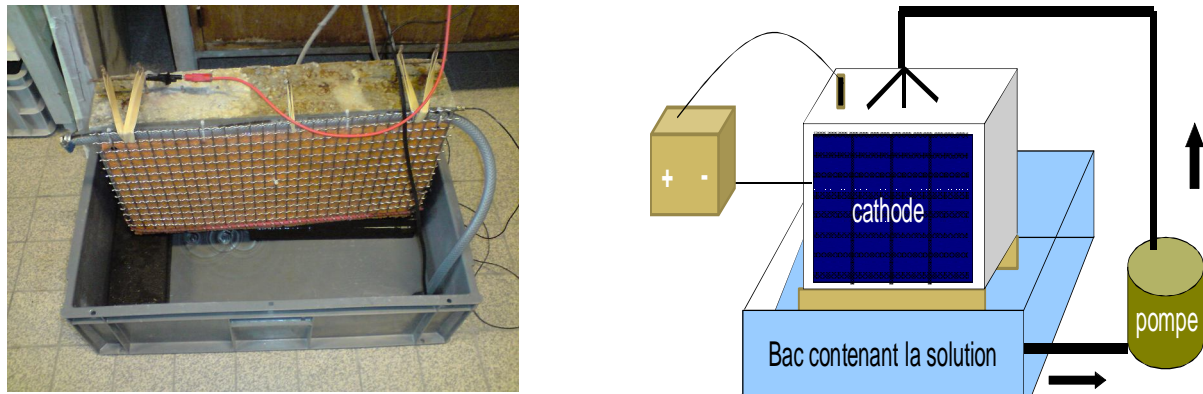


Figure V-6 : Dispositif d'essai pour les maquettes (50 x 25 x 10 cm)

Comme pour les précédents essais, un système d'acquisition permet l'enregistrement de données telles que l'intensité et la DDP au sein de l'éprouvette pendant l'essai.

2. La première campagne

a. Les conditions d'essai

Une première campagne d'essais a été menée afin d'éprouver le dispositif mais aussi pour observer les dégradations de l'échantillon au cours du temps. Les conditions d'essais étaient celles du scénario envisagé, à savoir une étape 1 : une attaque par les chlorures (33 g/L de NaCl) puis une étape 2 : une attaque sulfatique (50 g/L de MgSO_4). Le passage de l'étape 1 à l'étape 2 a été établi lors de la diminution significative de l'intensité correspondant à une forte consommation de l'armature selon nos hypothèses. La densité de courant j utilisée est $\approx 1\text{A/m}^2$.

b. Le comportement électrique

L'enregistrement de l'intensité au cours du temps a été perturbé par certains artefacts expérimentaux tels que :

- L'assèchement du géotextile lié à la rupture de la pompe ou bien encore à l'appauvrissement en solution agressive.
- La mauvaise connexion de l'armature en tant qu'anode, engendrée par la corrosion de l'acier et par celle de la pince de connexion.

Nous avons néanmoins pu déterminer une période de forte activité électrique (≈ 200 heures) correspondant à l'amorçage puis à la généralisation de la corrosion suivie d'un ralentissement de

l'activité électrique (≈ 400 heures) : la solution de $NaCl$ a alors été remplacée par la solution de $MgSO_4$. L'essai a été arrêté après environ 1300 heures.

c. La fissuration

La fissuration a été observée au 15^{ième} jour et jusqu'à la fin de l'essai (50^{ième} jour) (figure V-7) :

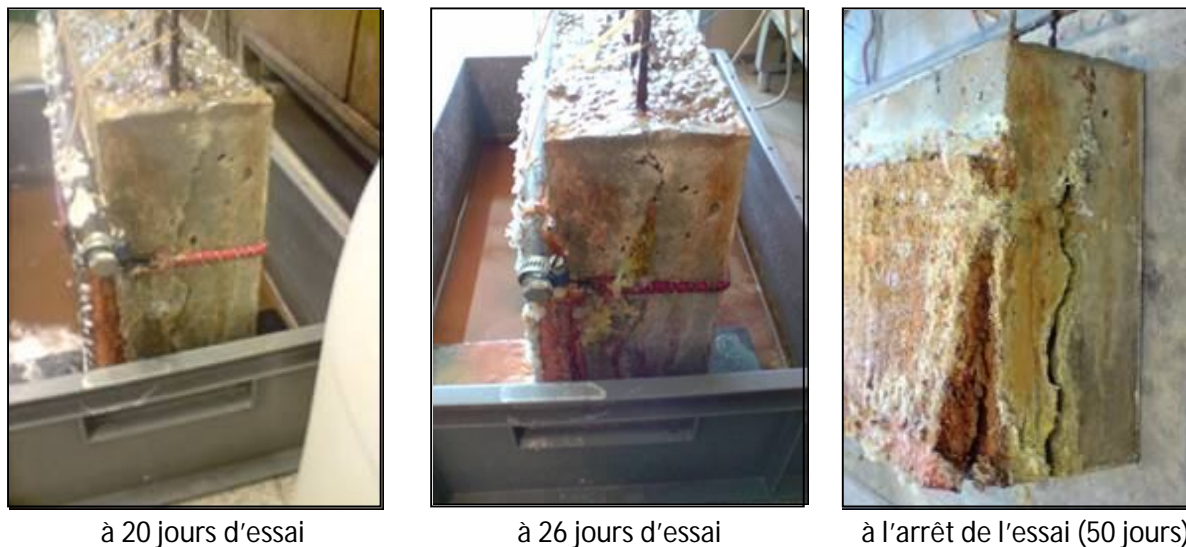


Figure V-7 : Evolution de la fissuration de la face droite (opposée à la connexion de l'anode)

La fissuration est apparue dans un premier temps sur la face droite (au bout de 20 jours) sans qu'aucun produit ne s'en épanche. Des produits de corrosion sont apparus dans la fissure vers le 26^{ième} jour, l'analyse DRX de ces produits a détecté des hydroxydes ferreux et des chlorites ferreux, communément appelés rouilles vertes et caractéristiques de la corrosion par les chlorures. À cette même échéance, une fissuration mineure est apparue sur la face gauche, une éventuelle fissuration de la face inférieure (sous l'échantillon) n'a pas été observée afin de ne pas perturber l'essai. A l'arrêt de l'essai, on observe une fissure unique parallèle à l'armature et dont l'ouverture est supérieure à 1 cm. La face inférieure est elle aussi fortement fissurée. Finalement, une fissure unique parallèle aux aciers traverse la maquette, scindant cette dernière en deux parties.

d. Les résistances en compression

L'évaluation des propriétés mécaniques par la détermination de la diminution des résistances en compression est un critère majeur dans notre étude pour caractériser l'efficacité de l'attaque (cf. 2. D). De tels tests n'étant pas possible sur la maquette armée, des carottages de béton dans la maquette sont réalisés entre l'armature : la maille étant de 5 cm (entraxe), nous avons envisagé des

carottes de 3.5 cm de diamètre et d'un élancement $\lambda = 2$ (soit 7 cm de hauteur). La figure V-8 présente le dispositif utilisé ainsi qu'une carotte réalisée :

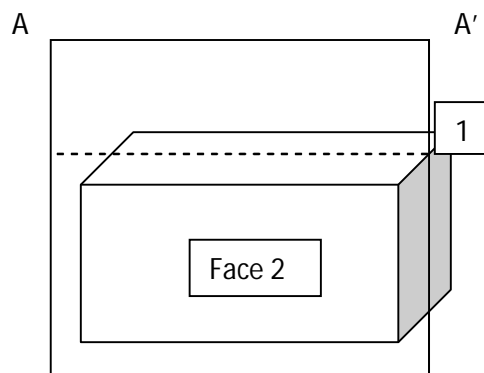


Figure V-8 : Carottage de la maquette

La première carotte est réalisée dans le coin haut gauche apparaissant comme étant le moins dégradé de l'éprouvette : la carotte n'est pas monolithique et se scinde en deux parties. La rupture a lieu dans un plan parallèle à celui de l'armature. Un nouveau carottage est similaire au précédent. Il apparaît difficile d'obtenir une carotte de diamètre 3.5 cm et d'élancement $\lambda = 2$, le matériau étant fortement dégradé sous l'effet des attaques. Nous avons jugé les essais de compression d'élancement $\lambda = 1$ non-représentatifs en raison notamment de la dimension des plus gros granulats ($D_{\max} = 10$ mm). Dans tous les cas, si l'on considère que l'état de la carotte rend compte de la dégradation macroscopique de la maquette, l'objectif d'attaque sévère semble d'ores et déjà atteint.

e. L'observation des armatures

La maquette est séparée dans le plan de fissuration (AA') en deux parties afin d'observer l'état des armatures (figure V-9), la face 2 est la face exposée à la solution agressive tandis que la face 1 est celle de derrière:



Face 1, vue générale



Face 2, vue générale



Face 1, zoom côté droit

Figure V-9 : Etat des aciers à l'issue du scénario

La fissuration a eu lieu au niveau de l'armature. La corrosion de cette dernière est très importante. L'acier est totalement consommé à plusieurs endroits, sa section est très nettement diminuée partout ailleurs. De manière générale, la corrosion est plus sévère au bas de l'éprouvette, des reliquats d'aciers étant observés en partie supérieure. Ces restes se trouvent par ailleurs sur la face 1, aucun acier n'est présent sur l'autre face : le dispositif (sens, direction des transferts, ...) semble avoir une incidence sur les mécanismes d'attaques. La coloration couleur « rouille » de l'ensemble du béton témoigne par ailleurs de la forte activité de corrosion. L'ensemble de ces éléments confortent l'idée encourageante selon laquelle la dégradation sévère d'un élément en béton armé par ce procédé semble tout à fait réalisable.

f. Remarques et commentaires

Ce premier essai est encourageant pour plusieurs raisons :

- L'attaque sévère de la maquette armée est réalisable en peu de temps (environ 1 mois dans cette configuration).
- Le dispositif, même s'il est perfectible, donne des résultats prometteurs. En effet, le premier objectif qui est de briser la continuité électrique par la corrosion des armatures est atteint.
- Les étapes d'attaques majeures peuvent être déterminées par le suivi de l'intensité au cours de l'essai.

Le dispositif nécessite néanmoins d'être amélioré afin d'avoir une meilleure maîtrise des phénomènes : de nombreuses modifications ont été apportées sur les essais suivants pour pallier aux difficultés rencontrées (modification du système de pompage, ajout de différents éléments, ...). En outre, les observations seulement en fin d'essai ne permettent pas de découpler la corrosion accélérée par les chlorures de l'attaque sulfatique accélérée.

3. La seconde campagne

a. Les conditions d'essais

La meilleure compréhension des phénomènes passe par des études distinctes des deux attaques : deux nouveaux essais ont ainsi été réalisés, un avec pour solution électrolytique uniquement du $MgSO_4$ (40 g/L en SO_4^{2-}), l'autre avec une solution de NaCl (20 g/L en Cl^-). Les nombreuses modifications au dispositif proposées précédemment ont aussi été appliquées à ces essais. La figure V-10 présente le nouveau dispositif utilisé.

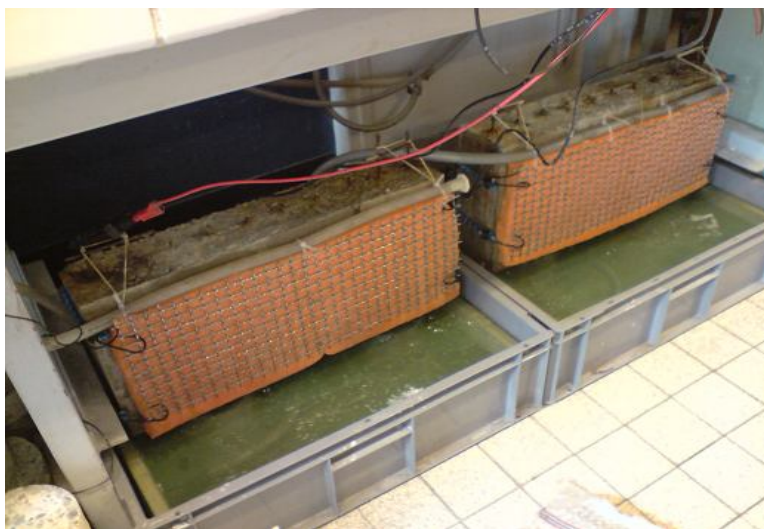


Figure V-10 : Nouvelle campagne d'essai sur les maquettes 50 x 25 x 10 cm

On constate notamment la mise en place d'une grille filtrante sous la maquette permettant de récupérer les matières solides (produits de corrosion et sels cristallisés) afin de préserver la durée de vie de la pompe.

b. Le comportement électrique

Les comportements électriques obtenus pour les deux essais sont les suivants (figure V-11) :

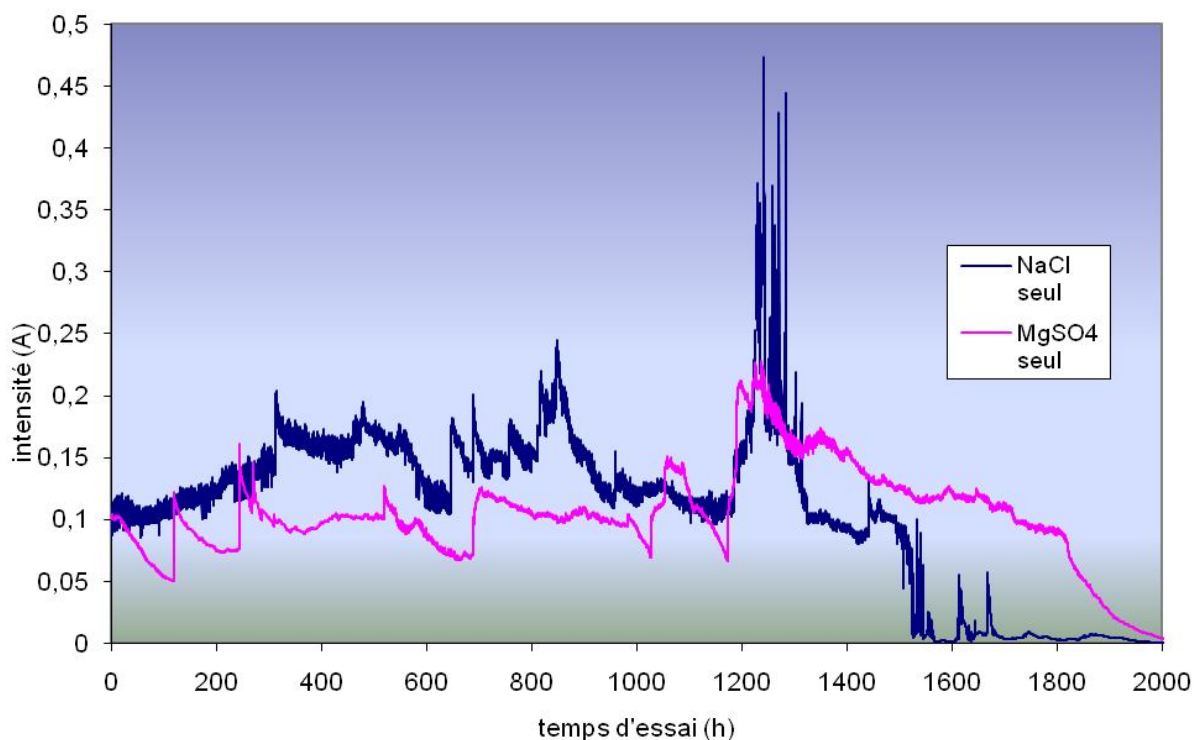


Figure V-11 : Comportements électriques pour l'essai au NaCl ainsi que pour celui au $MgSO_4$

L'essai 1 (au NaCl) a duré environ 1500 h contre 2000 h pour l'essai 2 (au $MgSO_4$). L'intensité au cours de l'essai 1 augmente dès l'application de la DDP pour atteindre environ 200 mA à 300 heures. Par la suite, l'intensité pour cet essai fluctue entre 100 et 250 mA jusqu'à 1300 heures où elle augmente brutalement entraînant à plusieurs reprises des courts-circuits ($I > 2$ A). Elle diminue de nouveau ensuite pour être proche de 0 vers 1500 heures.

En ce qui concerne l'essai 2 (au $MgSO_4$), l'intensité est toujours en-deçà de celle présentée pour l'essai 1. Par ailleurs, l'augmentation de l'intensité se produit au même moment (≈ 1200 h) mais pour des amplitudes bien plus faibles.

c. La fissuration

La figure V-12 présente différents clichés obtenus au cours des essais.

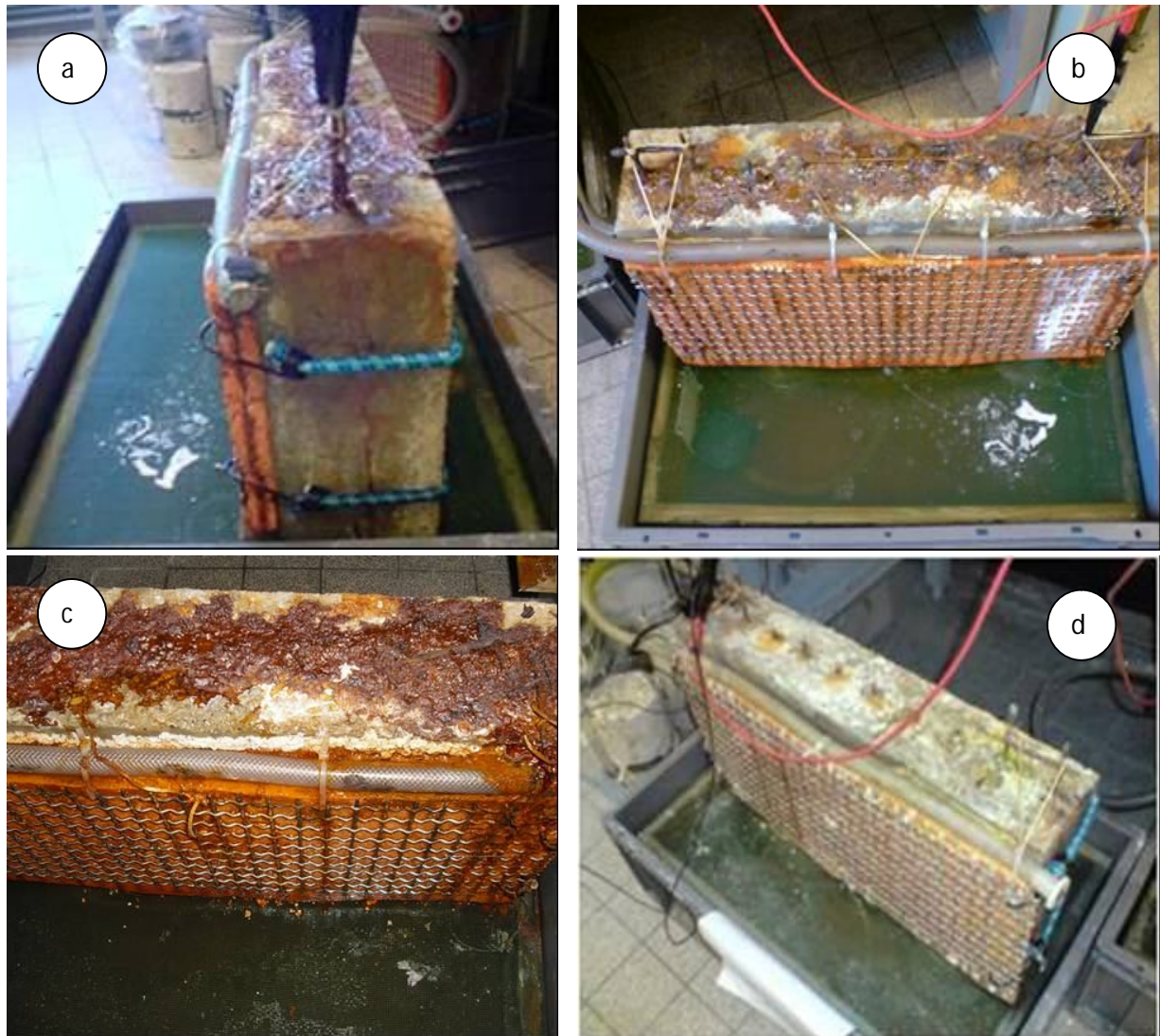


Figure V-12 : Eprouvettes au cours des essais 1 (NaCl) et 2 (MgSO₄)

L'initiation de la fissuration de la maquette 1 (NaCl) a été observée vers 360 h (figure V-12 (a)), cela coïncide avec les premières observations de la première campagne. De plus, cette échéance correspond à la première augmentation de l'intensité (cf. figure V-11). La fissuration s'accompagne, comme pour l'essai précédent, de l'apparition de produits de corrosion en partie supérieure de l'éprouvette (figure V-12 (b)). L'éprouvette, en fin d'essai, est totalement recouverte de produits de corrosion (figure V-12 (c)), la fissuration est importante.

La fissuration de l'essai 2 (MgSO₄) n'a pas été observée jusqu'à la fin de l'essai. Par contre, des produits « verdâtres » (figure V-12 (d)) sont apparus en partie supérieure de l'éprouvette, témoignant de la différence des phénomènes entre les deux essais.

d. Les essais en cours

Différents essais étant en cours de réalisation ou d'exploitation sur les deux maquettes présentées, ils n'ont pas pu être présentés dans ce mémoire. Néanmoins, la perspective proche de ces résultats devrait permettre de mieux comprendre encore les mécanismes résultant de ces attaques. Les essais prévus sont :

- Porosité à l'eau et au mercure à la suite des essais 1 et 2
- Observations MEB des deux essais
- Analyse DRX des produits obtenus
- Profils en sulfates totaux pour l'essai 2
- Observations de l'état des aciers pour les essais 1 et 2.

D. La validation du scénario sur corps d'épreuve

1. Le contexte

L'objectif in fine est de proposer un procédé de déconstruction électrochimique applicable à des éléments armés de forte épaisseur. Les essais sur les maquettes (50 x 25 x 10 cm) ont montré que l'objectif est réalisable en quelques semaines. De nombreuses questions restent cependant à ce stade en suspens : ce procédé est-il applicable pour des éléments de plus grandes dimensions ? Qu'en est-il du passage d'une unique nappe d'acier à une cage d'armature sur les phénomènes ? Et sur les cinétiques de dégradations ? Quel est l'effet d'une dégradation « locale » (par exemple due à la fissuration) sur le comportement général de l'élément (effet d'échelle) ? Quels critères semblent être les plus pertinents pour caractériser la fragilisation de la structure ? ... Autant de questions auxquelles nous allons tâcher de répondre par un essai sur des éléments in-situ.

2. L'essai

a. La maquette

Des maquettes ont été spécialement conçues et réalisées afin de représenter au mieux les éléments in-situ : elles font (70 x 70 x 40 cm) et sont armées de deux nappes d'aciers connectées entre elles par de nombreuses épingles (I. A. 6). La quantité d'acier est de $\approx 92 \text{ Kg/m}^3$ de béton soit 18 Kg d'acier par élément. L'enrobage visé est de 5 cm (3 cm sont garantis par les calles) et des aciers en attente permettent de se connecter facilement à un générateur. Ce ferrailage est en outre plus représentatif du fait que l'on n'a plus comme précédemment une unique nappe d'acier mais plutôt une cage

d'armatures : l'influence de la connectivité des aciers sur le transport des espèces ioniques pourra être abordée, ce qui n'était pas le cas pour les maquettes (50 x 25 x 10 cm).

i. Le dispositif

La figure V-13 présente le dispositif en début d'essai :



Figure V-13 : Vue de profil et de face du dispositif en début d'essai

Le dispositif utilisé est le même que pour l'essai précédent, à savoir une cathode en acier inoxydable, un géotextile type éponge expansée à la surface de la maquette et un système « pompe + bac » assurant le maintien des conditions initiales. Certains aménagements ont néanmoins été nécessaires en raison de l'encombrement de la maquette.

ii. Les conditions d'essai

La première phase du scénario consiste en une corrosion accélérée, la solution utilisée est la même que pour les autres essais de corrosion accélérée, soit 33 g/L de NaCl. L'intensité initiale de 100 mA (ou $J \approx 75 \text{ mA/m}^2$) est obtenue avec une DDP de 15 V. La deuxième phase est une attaque sulfatique accélérée au MgSO_4 (40 g/L en SO_4^{2-}).

b. La première phase

La première phase du scénario est en cours.

i. Le comportement électrique

La figure V-14 présente le comportement électrique durant l'essai :

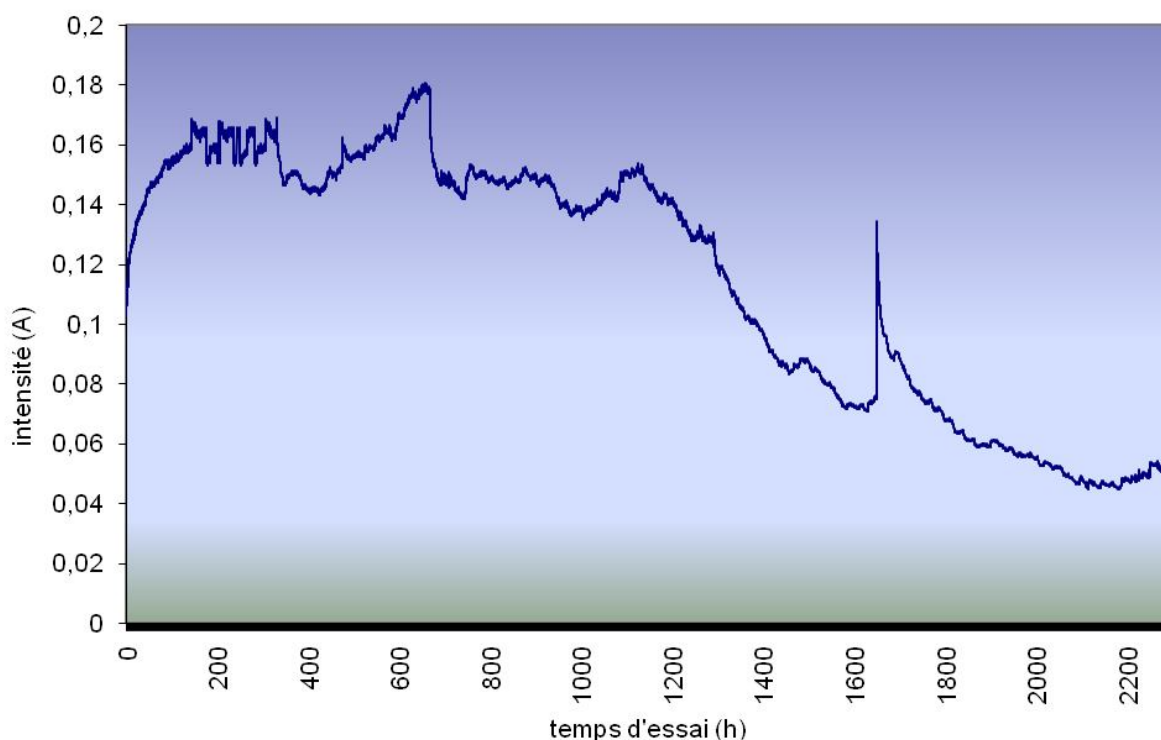


Figure V-14 : Evolution de l'intensité au cours de l'essai sur la maquette (70 x 70 x 40 cm)

Comme pour les maquettes (50 x 25 x 10 cm) (cf. V. D. 3. c.), l'intensité augmente en début d'essai jusqu'à valoir 160 mA au bout d'environ 150 heures. Sur la période de 150 à 1200 heures, l'intensité fluctue entre 140 et 180 mA. L'intensité diminue ensuite jusqu'à atteindre 50 mA à 2200 heures (≈ 3 mois).

ii. La fissuration

Une première épaufrure est apparue après 7 jours d'essai, s'accompagnant d'un épanchement de produits de corrosion : elle se situe sur la face en contact avec la cathode, côté droit (figure V-15 (a)). Une manifestation similaire est observée au bout de 25 jours d'essai. On peut constater que l'observation de ce phénomène coïncide avec une augmentation de l'intensité (vers 600 h). Au bout de 2 mois d'essai, de nouveaux épanchements de produits de corrosion sont apparus sur le côté de la maquette (figure V-15 (b)).

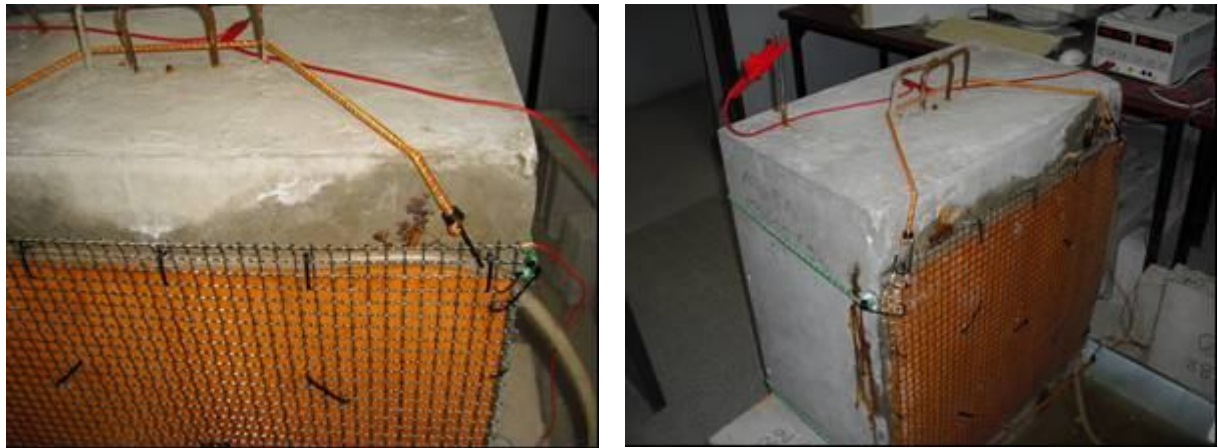


Figure V-15 : Fissuration sur la maquette (70 x 70 x 40 cm)

3. Perspectives

Nous avons vu (cf. II. F.) qu'une attaque sulfatique sévère est obtenue à la suite de plusieurs mois de champ électrique. De plus, l'élément considéré est bien plus massif que les éprouvettes (11 x 11 cm). Pour ces raisons, il est difficile de prédire les cinétiques de réaction de l'attaque sulfatique sur la maquette (70 x 70 x 40 cm) et par conséquent l'arrêt de l'essai. Le critère d'arrêt sera une dégradation apparente importante ou/et une intensité proche de 0. Quoi qu'il en soit, différents essais sont prévus une fois la manipulation terminée :

- Des observations visuelles extérieures et intérieures
- Des profils en sulfates totaux à différents endroits
- Des observations MEB et DRX
- Des essais en compression sur des carottes (si cela est réalisable)
- La détermination de la fréquence de résonance (Fasseu, 2005) de tranches de carottes afin de caractériser l'endommagement local.

E. L'application industrielle

La partie suivante a pour but de proposer d'une part un dispositif expérimental destiné à être utilisé dans l'industrie et d'autre part d'établir les limites et restrictions éventuelles.

1. Présentation du projet industriel retenu

A la vue des résultats présentés au cours de ce chapitre, le scénario ainsi que le dispositif envisagés pourraient, sous réserve d'une étude de marché, faire l'objet d'une application industrielle.

a. Le scénario

Le scénario retenu consiste en deux attaques consécutives aux ions chlorure puis aux ions sulfate. L'étape 1 a pour objectif la rupture de la continuité électrique par la consommation importante des aciers d'armature. Nous avons vu que la consommation des aciers entraîne une augmentation suivie d'une chute de l'intensité. Le critère ainsi choisi pour arrêter l'étape 1 et débiter l'étape 2 est la diminution notable de l'intensité. Le tableau V-2 récapitule les durées nécessaires à la diminution de l'intensité pour les différentes campagnes d'essai sur les maquettes armées :

Référence	Géométrie	Durée nécessaire à la diminution de l'intensité	Effets sur les aciers
III. C. 1. a.	11 x 22 armée	25 jours	Consommation importante
V. B. 3. a.	11 x 11 armée	5 jours	Consommation du 1 ^{er} lit d'acier
V. C. 2. b.	50 x 25 x 10 armée	54 jours	Consommation quasi-totale des aciers
V. D. 2. b.	70 x 70 x 40 armée	3 mois	Essai en cours

Tableau V-2 : Diminution de l'intensité pour les différents essais

Les densités de courant, les géométries ainsi que les épaisseurs d'enrobage diffèrent entre les essais. L'essai le plus caractéristique d'une structure in-situ est l'essai en cours sur la maquette (70 x 70 x 40 cm). L'essai étant toujours en cours. : La diminution de l'intensité ayant été observée au bout de 3 mois d'essai, on peut présager que la durée minimale sur site de l'étape 1 ne sera pas inférieure à 3 mois. Cette estimation est proposée à titre indicatif du fait que l'état de corrosion des armatures n'a pas encore été vérifié visuellement. Par ailleurs, si les conditions d'exploitation le permettent et avec toutes les réserves énoncées plus haut, une durée de traitement de l'étape 1 supérieure à trois mois devrait conduire à une augmentation du degré de corrosion et donc à une répartition plus uniforme du champ électrique.

L'estimation de l'étape 2 correspondant à la pénétration puis à la réaction des sulfates dans le matériau est discutée dans cette partie.

Une étape préalable à l'attaque sulfatique est une concentration importante en espèce agressive dans la solution interstitielle. Nous avons vu (cf. II. G.) qu'une éprouvette de 11 cm de longueur est entièrement saturée en sulfate pour une durée d'essai de 12 jours. Par extrapolation, on peut estimer que, en l'absence d'armatures, le temps nécessaire à la saturation d'une structure en béton de 1 m d'épaisseur est de l'ordre de 3 mois. L'estimation de la durée d'application du champ électrique nécessaire à la réalisation d'une attaque sulfatique importante est par contre plus délicate. Les diminutions des résistances en compression sont vraiment notables pour les éprouvettes ayant subis plusieurs mois d'essai. Par analogie avec les données de la littérature, une chute des résistances mécaniques importante (de l'ordre de 40%) est obtenue au terme d'une à deux années d'immersion (Cohen et Bentur, 1988, Nehdi et Hayek, 2005). On peut donc supposer que cette durée peut être diminuée dans le cas où les sulfates saturent rapidement la structure sous l'effet du champ électrique.

La maquette (70 x 70 x 40 cm) est en cours d'étape 2, la réalisation d'essais tels que des mesures de résistance en compression ou des profils en sulfates totaux permettra de mieux définir les cinétiques de réaction des sulfates.

b. La polarisation en anode

L'effet souhaité de la première attaque est la corrosion en partie ou totale de la cage d'armature. Nous avons vérifié lors des essais que l'amorçage de la corrosion se situe au niveau des aciers les plus proches de la solution cathodique. Cependant, la détermination précise des aciers subissant la corrosion n'est pas maîtrisée. Dans ce cas, la polarisation en anode de la cage d'armature par la nappe opposée à la cathode (figure V-16) semble préférable.

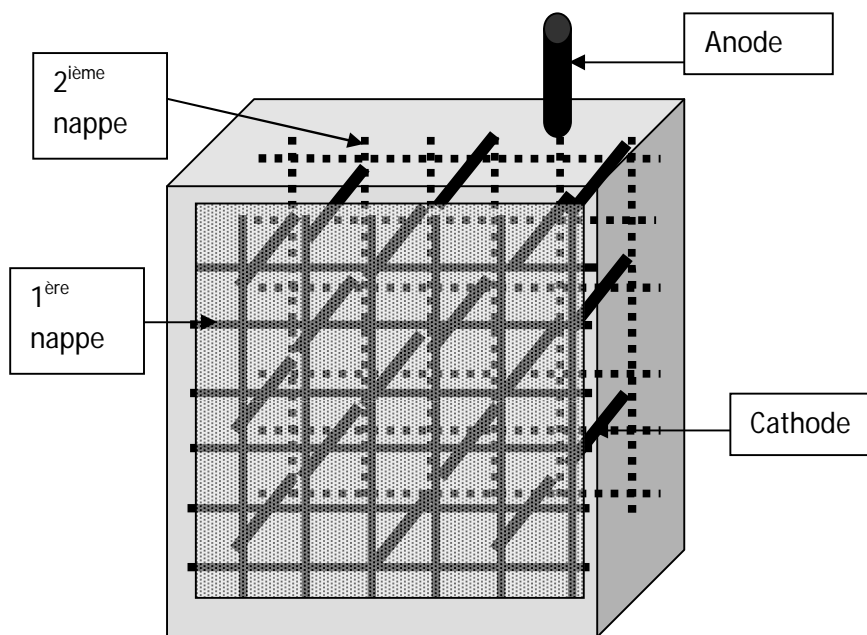


Figure V-16 : Schéma de polarisation de la maquette (70 x 70 x 40 cm)

Une telle polarisation de la cage d'armature autorise l'existence d'un champ électrique au cœur du matériau et cela pour une corrosion totale du premier lit d'acier mais aussi, par exemple, pour la consommation des épingles.

c. La densité de courant imposée

L'essai sur la maquette (70 x 70 x 40 cm) se devait d'être réaliste afin d'entrevoir la potentialité du procédé. Nous avons ainsi opté pour une densité de courant relativement faible (75 mA/m² pour une DDP de 15 V). Cette valeur est parmi les plus faibles de celles utilisées en protection cathodique (Morgan, 1966), dont les densités de courant sont comprises entre 50 et 500 mA/m² suivant le degré de saturation et de salinité du matériau à traiter.

La nécessité d'une faible DDP (15 V) pour obtenir la densité de courant visée va elle-aussi dans le sens de la sécurité. En effet, les installations électriques de chantier en courant continu, peuvent être alimentées par une DDP de 60 V sans que cela ne nécessite de précautions particulières (Gaillauxiaux et Fedullo, 2009). Si les cinétiques d'attaques sont jugées trop lentes pour une application industrielle, elles peuvent toujours être améliorées par l'application d'une DDP plus importante (jusqu'à 60 V).

2. Les restrictions

Certaines incertitudes, essentiellement concernant l'attaque sulfatique accélérée sur un élément massif, restent à lever pour une application industrielle.

Les principaux résultats concernant l'attaque sulfatique accélérée ont été obtenus sur des éprouvettes de béton (11 x 11 cm). Des diminutions des résistances en compression (cf. II. F. 2. b.) pour 6 mois de champ électrique supérieures à 40% ont été mesurées. Les profils en sulfate ont montré quant à eux que la profondeur de fixation en sulfate n'excède pas 2 cm. On peut s'interroger sur la représentativité de telles mesures et sur leur extrapolation éventuelle sur un élément béton armé in-situ. Ces questions soulignent la nécessité de poursuivre l'étude de la maquette (70 x 70 x 40 cm) pour vérifier l'efficacité du procédé.

3. Conclusions

L'application du procédé proposé à des fins industrielles dépend en grande partie des questions soulevées précédemment sur les cinétiques de réaction des attaques. La poursuite de l'essai sur la maquette (70 x 70 x 40 cm) ainsi que l'exploitation des résultats devrait permettre de répondre à ces questions. En outre, le développement ultérieur du procédé nécessiterait une étude de marché ainsi qu'une étude sur l'écotoxicité du procédé.

F. Conclusions

Un dispositif réaliste et applicable sur site a été développé. Le scénario testé consiste à corroder partiellement ou totalement la structure par corrosion accélérée puis à réaliser dans un second temps une attaque sulfatique, elle aussi accélérée.

Une maquette (50 x 25 x 10 cm) a été totalement corrodée à l'issue d'un mois de traitement, confirmant ainsi la faisabilité d'un tel procédé sur des éléments armés. La validation du procédé est en cours sur une maquette (70 x 70 x 40 cm). En outre, la poursuite de l'expérimentation permettra d'obtenir des informations sur les cinétiques d'attaques. Quoi qu'il en soit, la transposition des essais en laboratoire vers un procédé utilisable sur site semble tout à fait réalisable.

CHAPITRE VI

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

CHAPITRE VI CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A l'heure où le concept de développement durable est plus que jamais d'actualité, la fin de vie des éléments en béton armé tels que ceux des enceintes de centrales nucléaires représente un véritable enjeu économique et enjeu de société. Les méthodes de déconstruction traditionnelles ne sont pas adaptées à la spécificité et à l'environnement des structures considérées. Cette thèse a pour but de proposer et d'essayer de développer une solution alternative permettant la fragilisation d'éléments massifs en béton armé. Le moyen envisagé est d'affecter les structures par deux pathologies du béton armé bien connues que sont l'attaque sulfatique et la corrosion. Ces pathologies ne se manifestant dans des conditions naturelles qu'au bout de plusieurs années, leur réalisation a été accélérée par l'application d'un champ électrique externe.

L'objectif de ce travail de thèse est donc la mise au point d'un procédé (scénario) optimisé visant à répondre à la problématique. La proposition de cet objectif a nécessité d'une part l'étude expérimentale de la faisabilité des différentes attaques découplées afin d'étudier par la suite un scénario, et d'autre part la modélisation du comportement des contaminants dans le matériau durant les essais.

Un préalable aux essais est la définition du cadre expérimental de l'étude.

La multitude des paramètres influant sur les deux attaques nous a incités à définir une formulation de référence (A0). La plupart des structures à démolir ont été construites à partir d'une formulation sans additions minérales. En outre, le choix d'une formulation « classique » permet de s'affranchir des effets résultants de l'utilisation d'un ciment composé. Néanmoins, dans une perspective d'utilisation plus large, nous avons aussi opté pour deux autres formulations, l'une avec substitution partielle du liant par des cendres volantes, et l'autre à base de laitier de hauts fourneaux.

Cinq corps d'épreuves différents ont été réalisés. Ils diffèrent de par leur constitution (armé ou non) et leur géométrie. Les corps d'épreuves ont été développés à des fins bien précises. La volonté de s'affranchir des effets d'échelle nous a conduit à envisager plusieurs dimensions pour les maquettes, allant de l'éprouvette cylindrique de béton (11 x 11 cm) au bloc de béton armé (70 x 70 x 40 cm).

L'étude de la faisabilité de l'attaque sulfatique accélérée a nécessité l'adaptation d'un essai de migration aux ions chlorures à notre problématique. Cet essai consiste à imposer un champ électrique entre deux compartiments entourant l'éprouvette à tester. Les compartiments contiennent des solutions agressives, les anions du compartiment cathodique pénètrent dans la porosité du matériau sous l'effet du champ électrique. Les cations contenus dans le compartiment anodique sont soumis aux mêmes contraintes.

Un certain nombre de conditions expérimentales telles que la concentration en sulfate ou bien la durée d'application et la valeur du champ électrique doivent être fixées en début d'essai. Ces conditions ont ensuite été optimisées à l'aide d'un plan d'expérience, l'objectif étant que l'attaque sulfatique soit la plus délétère possible.

Les principales données expérimentales ont été enregistrées en cours d'essai. Nous avons ainsi contrôlé la faible variation de la température des solutions cathodiques et anodiques ainsi que du volume des solutions attestant de l'absence d'électro-osmose. Par contre, l'intensité a un comportement caractéristique au cours de l'essai, elle diminue progressivement jusqu'à atteindre un palier.

Deux critères quantitatifs nous permettant de qualifier la sévérité de l'attaque ont été choisis : le critère « macroscopique » est la chute relative de résistance en compression alors que le critère « microscopique » est la quantité en sulfates totaux. Plusieurs campagnes d'essais ont été effectuées en faisant varier successivement un paramètre expérimental (la durée d'application du champ électrique, la composition des solutions électrolytiques ou bien encore la formulation du béton).

Considérons le critère « macroscopique » comme étant la diminution relative de la résistance en compression. Une première campagne d'essai a montré une diminution de l'ordre de 20% des résistances en compression après 10 jours d'essai de migration. La diminution observée peut certainement être attribuée à la réalisation (du moins en partie) de l'attaque sulfatique. De plus, ce résultat a été obtenu à 3 reprises, attestant d'une bonne répétabilité de l'essai de migration aux ions sulfates. Les essais en compression pour une durée d'essai plus importante (6 mois) montrent une diminution des propriétés mécaniques supérieure à 40% : la réalisation d'une attaque sévère nécessite plusieurs mois de champ électrique. Les essais en compression ont aussi été réalisés sur les formulations de A1 et A2 : les chutes observées sont du même ordre que pour la formulation de référence. L'attaque sulfatique semble ainsi pouvoir être accélérée sur des formulations utilisant des additions minérales. Pour finir, les diminutions des résistances en compression à la suite des essais en migration ont été comparées à celles obtenues après des essais d'immersion. Pour les mêmes conditions expérimentales, la diminution des résistances après 6.5 mois d'essai en immersion est de 7% contre 20% après 3 semaines de migration.

Considérons le critère « microscopique ». Des profils en sulfates totaux ont été réalisés par dosage par chromatographie ionique pour plusieurs éprouvettes issues de différentes campagnes de migration.

Un premier profil a été effectué sur toute la longueur de l'éprouvette cylindrique (11 cm). On a constaté une quantité importante en sulfate sur les 2 premiers centimètres côté cathodique, moindre sur les 2 centimètres côté anodique et constante sur le reste de l'échantillon. Le calcul des quantités en sulfates issus de la matrice cimentaire et des sulfates apportés par la migration montre que la solution interstitielle de l'échantillon est totalement saturée à l'issue de 3 semaines d'essai. Les quantités « supplémentaires » de sulfates sur les 2 premiers centimètres côté cathodique et anodique correspondent à des sulfates fixés à la matrice cimentaire.

Des profils en sulfates totaux ont été réalisés pour différentes durées de champ électrique. L'influence de la durée du champ est confirmée : la quantité en sulfate totaux pour 9 mois de champ

électrique est d'environ 40 g de sulfate/Kg de matériau à une profondeur située entre 1 et 1.2 cm contre seulement de 10 g/Kg pour le même intervalle pour 6 semaines de champ électrique. En outre, une quantité constante en sulfates totaux a été mesurée sur le premier centimètre du profil en sulfate pour 9 mois de champ électrique : cela est caractéristique des profils en migration. On peut donc penser que l'attaque est complète sur cet intervalle. Les quantités fixées sont de l'ordre de 45 g de sulfate par kg de matériau. Ce résultat est en accord avec celui obtenu pour l'isotherme d'interaction aux ions sulfate réalisé sur le béton A0.

Les profils obtenus pour 2 solutions cathodiques (Na_2SO_4 et MgSO_4 respectivement) montrent que le cation associé à l'ion sulfate (Na^+ ou Mg^{2+}) a une influence notable sur les quantités en sulfates fixées dans le matériau : la fixation est plus importante lorsque l'on se trouve en présence du magnésium plutôt que du sodium. Ces résultats sont en contraction avec ceux obtenus sur des essais d'immersion (Na_2SO_4 et MgSO_4). On peut ainsi penser que le champ électrique modifie les mécanismes d'attaque, limitant la formation de brucite néfaste vis-à-vis de la sévérité de l'attaque dans le cas d'un essai d'immersion.

Les observations au MEB couplées à des analyses EDS ont montré que le produit majoritairement formé au cours des attaques sulfatiques accélérées est le gypse secondaire pour la formulation A0 et de l'ettringite secondaire pour les formulations A1 et A2.

Un essai de corrosion accélérée a été adapté afin de répondre à notre problématique. Il consiste à polariser l'armature contenue dans une éprouvette et une cathode placée au contact de l'échantillon. Des essais de corrosion accélérée comparatifs avec la présence concomitante des deux espèces agressives (sulfates et chlorures) ont mis en évidence un degré de corrosion plus faible des armatures en présence des deux espèces agressives. Le choix de la solution cathodique a été étudié et validé : la solution retenue est du chlorure de sodium.

L'évolution de l'intensité au cours de l'essai a été enregistrée. Cet essai est caractérisé par une légère diminution de l'intensité en début d'essai, puis une augmentation plus ou moins brutale et une chute de l'intensité. Ces étapes peuvent être reliées à la manifestation d'un phénomène : l'augmentation de l'intensité correspond à l'apparition des premières fissures tandis que sa chute témoigne de la consommation totale des armatures.

Le deuxième axe de ce travail de thèse est l'étude numérique sous le logiciel de modélisation Comsol Multiphysics.

Une première étude a consisté à simuler la répartition du potentiel électrique pour différentes configurations d'acier. Le rôle de la connectivité des aciers sur le champ électrique a ainsi été mis en avant. En outre, les résultats sur le potentiel électrique servent de condition initiale à l'étude sur le comportement ionique durant les différentes phases du scénario.

Cette simulation « appliquée » a permis d'observer la répartition des espèces ioniques : les chlorures pénètrent en quantité importante essentiellement au niveau du premier lit d'acier engendrant sa corrosion. Les sulfates pénètrent ensuite au cœur du matériau au cours de la seconde phase.

La dernière étude de cet axe est l'optimisation du flux ionique par l'apposition de niveaux d'électrodes intermédiaires. Il a été montré que l'utilisation d'électrodes intermédiaires permet un gain important du flux ionique mais aussi une pénétration dans le matériau plus homogène.

La position (x, y) ainsi que la valeur de la DDP optimale des électrodes intermédiaires ont été déterminées analytiquement puis modélisées sous Comsol Multiphysics. Il a aussi été montré que le gain obtenu par l'ajout des niveaux d'électrodes diminuait au fur et à mesure des ajouts. Pour finir, le concept de lignes ioniques, par analogie avec les autres systèmes de flux, a été avancé.

A partir des résultats obtenus sur les deux attaques accélérées et en accord avec les résultats des différentes modélisations, un scénario a été proposé : une première séquence consiste à corroder suffisamment les aciers d'armatures par une attaque avec des chlorures. Outre la rupture de la continuité électrique, l'attaque engendre la fissuration du matériau, permettant une accélération des pénétrations ultérieures. La seconde séquence est une attaque accélérée aux ions sulfate dans le matériau en partie détérioré. Le scénario a d'abord été testé sur une maquette armée (50 x 25 x 10 cm), les résultats sont prometteurs : la totalité des aciers a été consommée à l'issue de 2 mois de corrosion accélérée. Le suivi de l'attaque sulfatique est en cours. L'essai réalisé actuellement sur une maquette armée (70 x 70 x 40 cm) permettra d'évaluer la faisabilité du procédé sur un corps d'épreuve massif.

Des questionnements sur certains points de ce travail subsistent, l'apport d'études complémentaires serait bénéfique :

La meilleure compréhension des mécanismes de fixation des sulfates au cours de l'essai accéléré nécessiterait la réalisation de profils en sulfates totaux pour des durées de champ électrique intermédiaires entre 6 semaines et 9 mois (par exemple à 3 et 6 mois).

Par ailleurs, l'observation des phases formées dans un échantillon côté cathodique au cours d'un essai de migration de type MgSO_4 – MgSO_4 permettrait de clarifier le rôle du champ électrique, notamment sur la formation de brucite dans l'échantillon.

L'utilisation de l'essai d'attaque sulfatique accélérée sur des formulations autres que celles testées demanderait la réalisation des différentes campagnes présentées.

Les études numériques peuvent être améliorées par l'intégration des hypothèses avancées. Une étape supplémentaire consiste donc à prendre en compte les ions présents dans la solution interstitielle, les interactions des espèces agressives avec la matrice cimentaire mais aussi entre elles. Le retour sur des variables dimensionnelles (concentration, temps, ...) permettrait d'obtenir également des informations quantitatives.

L'application industrielle du procédé découle des résultats obtenus au cours de l'étude du scénario sur la maquette (70 x 70 x 40 cm). Une telle application nécessiterait une étude complète de la viabilité du projet, considérant par exemple le coût économique du procédé ou bien son impact sur l'écotoxicité. Néanmoins, les premiers résultats obtenus sur échantillons de petite taille sont prometteurs, l'efficacité des méthodes électrocinétiques sur l'accélération des attaques a été montré, pour l'attaque sulfatique comme pour la corrosion. L'extrapolation à des ouvrages réels de forte épaisseur et l'estimation du délai nécessaire pour une dégradation significative à cœur nécessite la poursuite de l'expérimentation.

REFERENCES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ACI 318-99 : Building Code Requirements for Structural Concrete with Commentary. American Concrete Institute, p. 391, (1999).

AFCAB. NF A 35-016 : Armatures pour béton armé. Barres et couronnes soudables à verrous de nuance FeE500. AFCAB, (1996).

AFNOR NF P15-317 : Liants hydrauliques. Ciments pour travaux à la mer. Paris : AFNOR, p.8, (2006).

AFNOR NF P15-319 : Liants hydrauliques. Ciments pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates. Paris : AFNOR, p.7, (2006).

AFNOR NF EN 12350-2 : Essai pour béton frais. Partie 2 : Essai d'affaissement. AFNOR, (1999).

AFNOR NF EN 12390-3 : Essai pour béton durci. Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes. AFNOR, (2003).

AFREM. Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. Compte-rendu des journées techniques. AFPC-AFREM, Durabilité des bétons, p. 283, (1997).

AHMADI-HACHEMI A. Procédés de déconstruction des ouvrages en béton armé. Thèse, INSA de Lyon, (1974).

AL-AMOUDI O. S. B., MASLEHUDDIN M., ABDUL-AL Y. A. B. Role of chloride ions on expansion and strength reduction in plain and blended cements in sulfate environments. Construction And Building Materials, Vol. 9, pp. 25-33, (1995).

AL-AMOUDI O. S. B., MASLEHUDDIN M., SAADI M. M. Effect of magnesium sulfate and sodium sulfate on the durability performance of plain and blended cements. ACI Materials Journal, Vol. 92, pp. 148-157, (1995).

AL-ZAHRANI M.M., AL-DULAIJAN S.U., IBRAHIM M., SARICIMEN H., SHARIF F.M. Effect of waterproofing coatings on steel reinforcement corrosion and physical properties of concrete. Cement and Concrete Composites, Vol. 24, pp. 127-137, (2002).

AMES W. F. Numerical methods for partial differential equations. Academic Press (1977).

ANDRADE C. Calculation of chloride diffusion coefficient in concrete from ionic diffusion measurements. Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 724-742, (1993).

ANDRADE C., ALONSO C., MOLINA F. J. Cover cracking as function of rebar corrosion: Part 1 – Experimental test. Materials and structures, Vol. 26, pp. 453-464, (1993).

ANDRADE C., MARTINEZ I., ALONSO C., FULLEA J. New advanced electrochemical techniques for on-site measurements of reinforcement corrosion and the treatment of the result for the calculation of bar cross section loss. Proceedings of the First International Conference on Bridge Maintenance, Barcelona, (2002).

ARSENAULT J. Etude des mécanismes de transport des ions chlore dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration. Thèse, INSA Toulouse et Université de Laval, (1999).

AUGER J., YSSORCHE-CUBAYNES M. P., LORENTE S., CUSSIGH F., DEMILECAMPS L. Ionic access through porous media with distributed electrodes. Journal of Applied Physics, Vol. 104, (2008).

BAILLARGEON G. Traitement de données avec Excel : concepts statistiques & exemples d'application avec Excel. Les éditions BMG, (1997).

BAZANT Z. Physical model for steel corrosion in concrete sea structures theory and application. ASCE, Vol. 105, pp. 1137-1166, (1979).

BEDDOE R. E. DORNER H. W. Modelling acid attack on concrete : part I. The essential mechanics. Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp. 2333-2339, (2005).

BEGUE P., LORENTE S. Migration versus diffusion through porous media : time dependent scale-analysis. Journal of Porous Media, Vol. 9(7), pp. 637-650, (2006).

BEJAN A. Convection heat transfert. Wiley (2004).

BELLMANN F., MOSER B., STARK J. Influence of sulfate solution concentration on the formation of gypsum in sulfate resistance test specimen. Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 358-363, (2006).

BICZOK I. Concrete corrosion concrete protection. Chemical Publishing, New York, (1967).

BONEN D., COHEN M. D. Magnesium sulfate attack on portland cement paste – 1. Microstructural analysis. Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 169-180, (1992).

BONEN D., SARKAR S. L. Replacement of portlandite by gypsum in the interfacial zone and cracking related to crystallisation pressure, Ceramics Transtractions. Cement-Based Materials: Present, Future, and Environmental Aspects, Am. Ceram. Soc., Westerville, Vol. 37, pp. 49-59 (1993).

BROWN P. W. Chemical changes in concrete due to the ingress of aggressive species. Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 411-418, (2000).

CABRERA J. G. Determination of concrete due to reinforcement steel corrosion. Cement and Concrete Composites, Vol. 18, pp. 47-59, (1996).

CALVET R. Le sol, propriétés et fonctions. France Agricole Editions, (2003).

CANDLOT E. Ciments et chaux hydrauliques. Fabrication, propriétés, emploi, 3^{ième} édition, Librairie polytechnique Ch. Béranger, Edition Paris, p. 408 (1906).

CAIRNS J., MILLARD S. Reinforcement corrosion and its effect on residual strength of concrete structures. Proceedings, 8th International Conference on Structures Faults and Repair, Edinburgh, (1999).

CARLES-GIBERGUES A., CYR M. Interpretation of expansion curves of concrete subjected to accelerated alkali-aggregate reaction (AAR) tests. Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 691-700, (2002).

CASTEL A. Couplage mécanique et corrosion dans les éléments de béton armé. Thèse, Université Paul Sabatier de Toulouse, (2000).

CHEN J. J., THOMAS J. J., JENNINGS H. M. Decalcification shrinkage of cement paste. Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 801-809, (2006).

COHEN M. D., BENTUR A. Durability of portland cement-silica fume pastes in magnesium sulfate and sodium sulfate solutions. ACI Materials Journal, Vol. 85, pp. 148-157, (1988).

COLLEPARDI M. A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete. Cement and Concrete Composites, Vol. 25, pp. 401-407, (2003).

COLOMBIE M. Matériaux industriels : Matériaux métalliques. Editions Dunod, (2003).

COWIE J., GLASSER F. P. The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide. Advances in Cement Research, Vol. 4, pp. 119-134, (1992).

CRAMMOND N. J. Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite, thaumasite and gypsum in concretes and mortars. Cement and concrete research, Vol. 15, pp. 431-441, (1985).

DAGNELIE P. Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats. Editions Broché, p. 397, (2003).

DEHWAH H. A. F., MASLEHUDDIN M., AUSTIN S. A. Long-term effect of sulphate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes. Cement And Concrete Composites, Vol. 24, pp. 17-25, (2002).

DEHWASH H. A. F. Effect of sulfate concentration and associated cation type on concrete deterioration and morphological changes in cement hydrates. Cement and Building Materials, Vol. 21, pp. 29-39, (2007).

DIAMOND S. Effects of two danish flyashes on alkali contents of pore solutions of cement-flyash pastes. Cement and concrete research, Vol. 11, pp. 383-394 (1981).

DIAMOND S. Thaumasite in orange country, southern California : an inquiry into the effect of low temperature. Cement and Concrete Composites, Vol. 25, pp. 1161-1164, (2003).

DOSCH W., ZUR SRASSEN H. Ein alkalihaltiges calciumaluminatsulfathydrat (Natrium – Monosulfat). Zement – Kalk – Gips, Vol. 20, p. 392, (1967).

DULLIEN F. Porous media fluid transport and pore structure. Academic Press, (1979).

DUVAL R., HORNAIN H. La durabilité du béton vis-à-vis des eaux agressives. In : BARON J., OLLIVIER J. P. la durabilité des bétons. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 351-391, (1992).

EL-HACHEM R., ROZIERE E., GRONDIN F., LOUKILI A. Influence of sulphate solution concentration on the performance of cementitious materials during external sulphate attack. Concrete in Aggressive Aqueous Environments, Performance, Testing and Modeling (RILEM), (2009).

ENV 206-1. Norme européenne – bétons, partie 1 « spécifications, performances, production et conformité » et dispositions nationales. AFNOR, (2000).

FASSEU P. Détermination du profil de module d'élasticité dans du béton durci par la method de fréquence de resonance. LCPC, Méthodes d'essai n°62, (2005).

FELDMAN R. F., BEAUDOIO J. J. Effect of cement blends on chloride and sulfate ion diffusion in concrete. Il Cemento, Vol. 88, pp. 3-18, (1991).

FRANCOIS R., CASTEL A., VIDAL T, A finite macro-element for corroded reinforced concrete. Materials and Structures, Vol. 39, n°5, pp. 569-582, (2006).

FRIZON F. Décontamination électrocinétique des milieux poreux. Etude expérimentale et modélisation appliqués au cesium dans les matériaux cimentaires. Thèse INSA Toulouse, p. 233, (2003).

GADVE S., MUKHERJEE A., MALHOTRA S.N. Corrosion of steel reinforcements embedded in FRP wrapped concrete. Construction and Building Materials, (2008).

GALLAUZIAUX T., FEDULLO D. La norme électrique. Eyrolles, p. 70, (2009).

GONZALEZ M. A., IRASSAR E. F. Ettringite formation in low C₃A Portland cement exposed to sodium sulphate solution. Cement and Concrete Research, Vol. 27, pp. 1061-1072, (1997).

GONZALEZ M. A., IRASSAR E. F. Effect of limestone filler on the sulfate resistance of low C_3A Portland cement. *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, pp. 1655-1667, (1998).

GranDuBé. Déggradations du béton liées à l'action des sulfates et aux phénomènes d'alcali-réaction. RGCU GranDuBé, (2006).

GROS D'AILLON E. Etude des performances spectrométriques des détecteurs gamma CdZnTe/CdTe monolithiques. Thèse, LETI CEA, (2005).

HANSEN W. C., Attack on portland cement concrete by alkali soil and water - a critical review. *Highway Research Record*, Vol. 113, pp. 1-32, (1966).

HUNTER R. J. Zeta potential in colloid science, principe and application. Academic Press, (1981).

IAEA (International Atomic Energy Agency). Nuclear power reactors in the world, p. 83, (2006).

IRASSAR E. F., BONAVENTI V. L., TREZZA M. A., GONZALEZ M. A. Thaumasite formation in limestone filler cements exposed to sodium sulphate solution at 20°C. *Cements and Concrete Composites*, Vol. 27, pp. 77-84, (2005).

IRASSAR E. F., GONZALEZ M., RAHHAL V. Sulfate resistance of type V cements with limestone filler and natural pozzolana. *Cement and Concrete Composites*, Vol. 3, pp. 1-6, (2000).

JAUBERTHIE R., LANOS C., TEMINI M., CAMPS J. P. Béton en environnement acide : dégradation ou protection ? Congrès Universitaire de Génie Civil. Reims, pp. 28-29, (1998).

JAUBERTHIE R., RENDELL F. Physicochemical study of the alteration surface of concrete exposed to ammonium salts. *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 85-91, (2003).

LAFUMA H. Théorie de l'expansion des liants hydrauliques. *Revue des matériaux de construction*, n° 4-8, pp.441-444, (1930).

LALLEMENT R. Démantèlement des installations nucléaires : les voies de la maîtrise industrielle. *Revue Générale Nucléaire*, Vol. 5, pp. 21-31, (2004).

LAPLACE P. S. Œuvres complètes de Laplace. Editions Gauthier-Villars. 14 volumes, (1912).

LATASTE J. F., BREYSSE D., SIRIEIX C., FRAPPA M., BOURNAZEL J. P. Fissuration des ouvrages en BA. Auscultation par mesure de résistivité électrique. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol. 239, pp. 79-91, (2002).

LERM. Génie civil et bâtiment : ouvrages, infrastructures – Etude et diagnostics [en ligne]. Disponible sur : <http://www.lerm.fr> (consulté le 11.06.2007).

LEVY C. A propos de la carbonatation accélérée des bétons : comparaison béton ordinaire – béton hautes performances du pont de Joigny. Acte de séminaire sur la durabilité des BHP, Cachan, (1990).

LI G., LE BESCOP P., MORANVILLE-REGOURD M. The U phase formation in cement-based system containing high amount of Na_2SO_4 . Cement and Concrete Research, Vol. 26, pp. 27-33, (1996).

LI K., CAPRA B. Contribution of modelling to the appraisal of infrastructures affected by alkali-silica reaction. Mécaniques et Industries, Vol. 4, pp. 491-496, (2003).

MATHER B. Discussion of "the process of sulphate attack on cement mortars". Advanced Cement Based Materials, Vol. 5, pp. 109-110, (1996).

MATHIEU D. PHAN-TAN-LUU R. SERGENT M. Méthodologie de la recherche expérimentale. LPRAI, (2000).

MEHTA P. K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation. Cement and Concrete Research, Vol. 3, pp. 1-6, (1973).

MEHTA P.K., MANMOHAN D. Pore size distribution and permeability of hardened cement paste. 7^e Congrès international de la chimie des ciments, Paris, pp. 1-11, (1980).

MOELLER T. Ions in aqueous systems. Mc Graw, p. 384, (1972).

MORGAN J. H. La protection cathodique. Editions Dunod, (1966).

MOORE A., TAYLOR H. F. W. Crystal structure of ettringite. Nature, Vol. 218, pp. 1048-1049, (1968).

NEHDI M., HAYEK M. Behavior of blended cement mortars exposed to sulphate solutions cycling in relative humidity. Cement and Concrete Research, Vol. 35, pp. 731-742, (2005).

NGUYEN Q. T. Etudes expérimentale et théorique de l'effet de la corrosion sur la fissuration du béton et le comportement global des structures en béton armé. Thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2006).

NGUYEN T. S. influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans le matériau cimentaire. Thèse, INSA Toulouse, (2006).

NGUYEN Q. T., CARE S., MILLARD A., BERTHAUD Y. Analyse de la fissuration du béton armé en corrosion accélérée. Comptes Rendus Mécanique, Vol. 335, pp. 99-104, (2007).

NIELSEN J. Investigation of resistance of cement paste to sulphate attack. Highway Research Record, Vol. 113, pp. 114-117, (1966).

NIKITINA L. V., KRASSILNIKOV K. G., LAPCHINA A. I. La nature physico-chimique des auto-contraintes des ciments expansifs. 7^{ième} ICCC, Paris, Vol. III, pp. 39-44, (1980).

NT BUILD 208. Chloride content by Volhard titration. Nordtest Method, p.4, (1996).

NUGUE F. Recherche d'une methode rapide de determination du coefficient de diffusion en milieu cimentaire saturé. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse (2002).

NEWMAN J. S. Electrochemical systems, (1991).

OKBA S.H., EL-DIEB A.S., REDA M.M. Evaluation of the corrosion resistance of latex modified concrete (LMC). Cement and Concrete Research, Vol. 27, pp. 861-868, (1997).

OLLIVIER J.P., LORENTE S. Diffusion ionique dans les matériaux cimentaires. Cours d'enseignement. Laboratoire Matériau Durabilité des Constructions, Toulouse, (2003).

OLLIVIER J. P. TORRENTI J. M. La structure poreuse des bétons et leurs propriétés de transfert. Dans : la durabilité des bétons. Presse ponts et chaussées, (2008).

OLLIVIER J.P., VICHOT A. La durabilité des bétons. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), p. 870, (2008).

OUGLOVA A. Etude du comportement mécanique de structures en béton armé atteintes par la corrosion. Thèse, Ecole Normale Supérieure de Cachan, (2004).

PARK Y. S., SUH J. K., LEE J. H., SHIN Y. S. Strength deterioration of high strength concrete in sulphate environment. Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1397-1402, (1999).

PELCE P. Théorie des formes de croissance. EDP Sciences, p. 394, (2000).

PHOUMMAVONG V. Matériaux de construction, chapitre 6 : le béton [en ligne]. Disponible sur : http://www.la.refer.org/materiaux/chapitre_six_six.html (consulté le 14.10.09).

PING X., BEAUDOIN J. J. Mechanism of sulphate expansion ; 1. Thermodynamic principle of crystallization pressure. Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 631-640, (1992).

(b) PING X., BEAUDOIN J. J. Mechanism of sulphate expansion ; 2. Validation of thermodynamic theory. Cement and Concrete Research, Vol. 22, pp. 845-854, (1992).

PLANEL D. Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons. Thèse, Université de Marne-la vallée, (2002).

PLANCK M. Leçons de thermodynamique : le théorème de Nernst et les hypothèses des quanta. Editions Jacques Gabay. (2008).

POLDER R. B. Tests methods for on-site measurement of resistivity of concrete. RILEM TC-154, (2000).

POWERS J. C. A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete. Proceeding Highway Research Board, Vol. 27, pp. 178-188, (1947).

POURBAIX M. Atlas d'équilibres électrochimiques. Paris : Gauthier-Villars, (1963).

RAHARINAIVO A., ARLIGUIE G., CHAUSSADENT T., GRIMALDI G., POLLET V., TACHE G. La corrosion et la protection des aciers dans le béton. Presses Ponts et Chaussées, p. 167, (1998).

RENDELL F., JAUBERTHIE R. The deterioration of mortar in sulphate environments. Construction and Building Materials, Vol. 13, pp. 321-327, (1999).

REVIL A. Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media : a unified model. Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 212, pp. 503-522, (1999).

RODRIGUEZ J., ORTEGA L. M., CASAL J. Load carrying capacity of concrete structures with corroded reinforcement. Constructions and Building Materials, pp. 239-248, (1997).

ROSSIGNOLO J. A., AGNESINI M. V. C. Durability of polymer – modified lightweight aggregate concrete. Cement and Concrete Composites, Vol. 26, pp. 375-380, (2004).

SAETHER I., ANTONSEN R., VENNESLAND Ø. Effect of impressed anodic current density applied to accelerated corrosion on laboratory results. International RILEM Workshop on Integral Service Life Modelling of Concrete Structures, Guimarães, (2007).

SAHMARAN M., KASAP O., DURU K., YAMAN I.O. Effects of mix composition and watercement ratio on the sulfate resistance of blended cements. Cement and concrete composites, Vol. 29, pp. 159-167, (2007).

SAMSON E., MARCHAND J., BEAUDOIN J. J. describing ion diffusion mechanisms in cement-based materials using the homogenization technique. Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 1159-1168, (1999).

SANTHANAM M., COHEN M. D., OLEK J. Modeling the effects of solution temperature and concentration during sulphate attack on cement mortars. Cement and Concrete Research, Vol. 32, pp. 585-592, (2002).

SCHMIDT F., ROSTASY F. S. A method of calculation of the chemical composition of the concrete pore solution. Cement and Concrete Research, Vol. 23, pp. 1159-1168, (1993).

SIKA. Plastiment BV 40. Fiche produit. [en ligne]. Disponible sur <http://www.sika.fr/construction/document/nt/nt110.pdf> (Consulté le 13.03.2009).

SKALNY J., MARCHAND J., ODLER I. Sulfate attack on concrete. Spon Press (Modern Concrete Technology, ISBN 0-419-24550-2), Vol. 10, p. 217, (2002).

SOGORKA D. B., GABERT H., SOGORKA B. Emerging technologies for soils contaminated with metals – electrokinetic remediation. Hazardous and Industrial Wastes, Vol. 30, pp. 673-685, (1998).

SOUKATCHOFF P. Etude de résistance à l'eau douce de quelques ciments. Matériaux de Construction. RILEM, Vol. 104, n°18, pp. 115-122, (1985).

TANG L., NILSSON L. O. Chloride diffusivity in high strength concrete at different ages. Nordic Concrete Research, Vol. 11, pp. 162-171, (1992).

TAYLOR H. F. W. Cement Chemistry. Academic Press, London, (1990).

TAYLOR H. F. W., GOLLOP R. S. Some chemical and microstructural aspects of concrete durability. In : SCRIVENER K. L., YOUNG J. F. Mechanisms of chemical degradation of cement-based systems. E & FN Spon, London, pp. 177-184, (1997).

TIAN B., COHEN M. D. Does gypsum formation during sulfate attack on concrete lead to expansion ? Cement and Concrete Research, Vol. 30, pp. 117-123, (2000).

TRUC O. Prédiction de la pénétration des ions chlorure dans les bétons saturés - Approche multi-espèces. Thèse INSA Toulouse, p. 265, (2000).

TUMIDAJSKI P. J., CHAN G. W. Effect of sulfate and carbon dioxide on chloride diffusivity. Cement And Concrete Research, Vol. 26, pp. 551-556, (1996).

TURKER F., AKOZ F., KORAL S., YUZER N. Effects of magnesium sulfate concentration on the sulfate resistance of mortars with and without silica fume. Cement and Concrete Research, Vol. 27, pp. 205-214, (1997).

TUUTTI K. Corrosion of steel in concrete. CBI report F482. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, (1982).

VAL D. V., STEWART M. G., MELCHERS R. E. Effect of reinforcement corrosion on reliability of highway bridges. Engineering Structures, Vol. 11, pp. 1010-1019, (1998).

VERNET C. Petit memento de chimie des ciments. In : BARON J., OLLIVIER J. P. La durabilité des bétons. Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 100-106, (1992).

WOLFSRIED S. Ettringite [en ligne]. Disponible sur : <http://www.mindat.org/min-1414.html> (consulté le 11.06.2007).

XP P18-545. Granulats : éléments de définitions, conformité et codification. AFNOR, (2004).

YEIH W., CHANG J. J. A study on the efficiency of electrochemical realkalisation of carbonated concrete. Construction and Building Materials, Vol. 19, pp. 516-524, (2005).

YUZER N., AKOZ F., KABAY N. Prediction of time to crack initiation in reinforced concrete exposed to chloride. Construction and Building Materials, (2007).

ZHOU Q., HILL J., CRIPPS J. C., LYNSDALE C. J., SHARP J. H. The role of pH in thaumasite sulfate attack. Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp. 160-170, (2006).

ZUQUAN J., WEI S., YUNSHENG Z., JINYANG J., JIANZHONG L. Interaction between sulphate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash. Cement And Concrete Research, Vol. 37, pp. 1223-1232, (2007).

ANNEXES

Annexe A1 : Préparation du matériau pour un dosage par chromatographie ionique

Pour doser les ions sulfates par chromatographie ionique, il est nécessaire d'effectuer les manipulations suivantes

a) La mise en poudre de l'échantillon

La première étape de préparation réside en un broyage fin ($< 80 \mu\text{m}$) de notre échantillon à l'aide d'une grignoteuse : il s'agit d'une meuleuse couplée à un bâtir. Le diamètre de broyage est de 4 cm, le grignotage est centré sur l'axe du cylindre et la profondeur ou le pas d'avancement est réglable en fonction de la quantité de poudre souhaitée (figure A1-1).

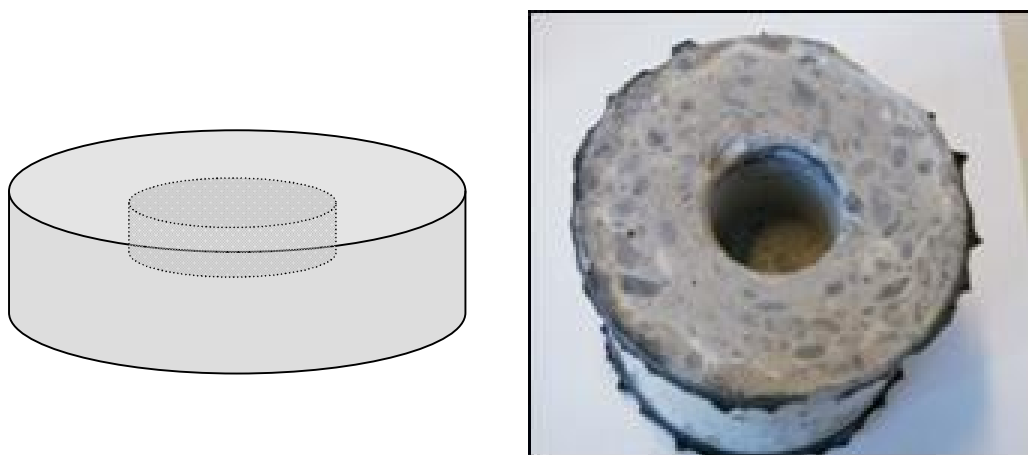


Figure A1-1 : Grignotage d'un échantillon de matériau

b) L'extraction des ions sulfates contenus dans le matériau

Les analyses en C.I s'effectuant à partir de solutions, il est nécessaire d'extraire les sulfates de notre poudre. Le principe du procédé utilisé est le même que pour les chlorures : une attaque acide permet de délier les ions fixés à la matrice cimentaire. Ainsi, nous retrouvons dans la solution après extraction aussi bien les sulfates liés à la matrice cimentaire que ceux qui se trouvaient dans la solution interstitielle : on parle alors de sulfates totaux. Nous avons utilisé le protocole d'extraction des chlorures totaux (cf. NT BUILD 208) auquel nous avons apporté certaines modifications. La première étape de mise en solution réside en une pesée de notre poudre. Une quantité d'environ 5 g

est nécessaire afin d'avoir une certaine représentativité de notre échantillon. Cette masse de poudre est introduite dans un bécher de 100 ml auquel on ajoute environ 90 ml d'eau dite « ultra pure » puis 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl). Le protocole d'extraction des chlorures préconise plutôt de l'acide nitrique (HNO₃) mais en raison des interactions possibles entre les sulfates et les nitrates, nous avons préféré utiliser l'acide chlorhydrique. Le bécher est ensuite porté à 80°C et agité pendant environ 30 mn. Le temps de chauffe ainsi que la quantité d'acide utilisée permettent de supposer que les sulfates totaux sont entièrement passés en solution. Le contenu du bécher est ensuite filtré afin d'enlever toutes les particules solides (figure A1-2). Enfin, cette solution est introduite dans une fiole jaugée de 250 ml (figure A1-3) dans laquelle le niveau est réalisé avec de l'eau « ultra pure ».



Figure A1-2 : Filtration à l'azote liquide



Figure A1-3 : Fioles jaugées pour réaliser des dilutions

Le schéma suivant (figure A1-4) récapitule les principales étapes de l'extraction des sulfates :

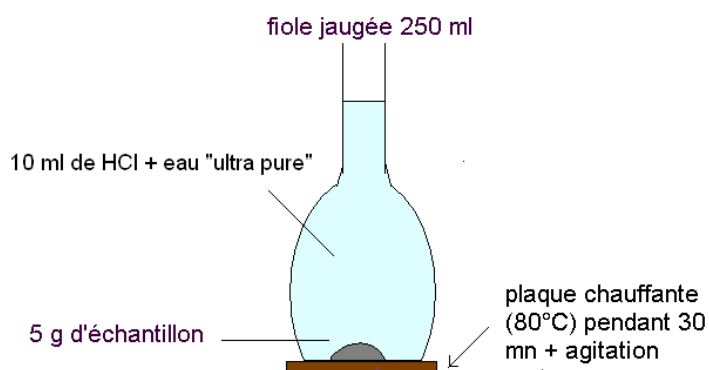


Figure A1-4 : Schéma de principe de l'extraction des sulfates

c) L'estimation théorique de la concentration en sulfate ainsi que la réalisation des dilutions

La réalisation d'analyses en CI nécessite la connaissance approximative de la concentration en sulfate contenus dans notre fiole jaugée de 250 ml : en effet, une solution trop concentrée risquerait d'endommager la colonne de séparation ionique alors qu'une concentration trop faible rajouterait de l'incertitude sur les résultats obtenus. Ainsi, pour le cas des sulfates, le domaine d'utilisation est compris entre 1 et 20 mg/L. Au-delà de 20 mg/L, des dilutions sont nécessaires. Ces dernières sont réalisées dans des fioles jaugées. Par exemple, si l'on souhaite réaliser une dilution de 100, on prélève 5 ml de solution mère à l'aide d'une pipette électrique ou d'une propipette. Ces 5 ml sont introduits dans une fiole jaugée de 500 ml dans laquelle le niveau est réalisé avec de l'eau « ultra pure ».

d) La préparation des solutions étalons

Des solutions étalons sont nécessaires d'une part à la calibration et d'autre part afin de faire émerger d'éventuels dysfonctionnements de l'appareil de mesure. En effet, ces solutions sont réalisées à partir de produits étalons dont la concentration exacte est connue. Généralement, on prépare des solutions étalons à 1, 2, 5, 10 et 20 mg/L pour le cas des sulfates.

e) La réalisation de l'essai

La quantité de solution nécessaire pour effectuer l'analyse est de quelques millilitres : nous remplissons donc des tubes (voir figure A1-5) que nous plaçons ensuite dans le chariot à analyse. Les solutions étalons sont observées en premier, suivies d'un blanc afin de nettoyer la colonne, les solutions étudiées sont ensuite analysées.

La figure A1-6 est une photographie de la chromatographie ionique utilisée au LMDC.



Figure A1-5 : Tubes à solution



Figure A1-6 : Chromatographie ionique

Annexe A2 : la construction du plan d'expérience

Le plan retenu est un plan de criblage de type fractionnaire : deux des facteurs vont être « alliassés » aux autres, le nombre d'essai à réaliser passe ainsi de 32 à $2^{(5-2)}$ soit 8 essais. La régression est de type linéaire. Le comportement peut être décrit par la relation suivante (Dagnelie, 2003) (A2-1) :

$$y = b_0 + \sum_1^n a_n x_n + \sum_1^{ij} a_{ij} x_i x_j \quad (A2-1)$$

Où y est le résultat, b_0 la valeur moyenne du résultat, a_n l'effet du facteur n et a_{ij} l'interaction entre le facteur i et le facteur j .

- *Le choix du domaine d'étude*

Le domaine d'évolution de chaque paramètre (appelé facteur) est défini. Ce facteur évoluera donc entre un niveau minimal (-) et un niveau maximal (+). Toute la difficulté réside dans le choix de ces niveaux, le domaine devant être suffisamment grand pour être représentatif sans être pour autant en dehors des limites. Par le terme « en dehors des limites », on entend le domaine dans lequel le facteur aurait un comportement totalement différent de celui qu'il pourrait avoir dans le domaine plus restreint.

- *La construction du plan d'expérience*

Un plan d'expérience est une construction matricielle permettant d'identifier les essais à réaliser. Chaque ligne représente un essai à réaliser, les niveaux étant définis pour chaque facteur (contenus dans les colonnes). Nous rappelons qu'il s'agit d'un plan de criblage de type $2^{(5-2)}$, deux facteurs doivent être alliassés. Nous utilisons tout d'abord la matrice des effets du plan 2^3 soit les trois premières colonnes correspondent aux trois premiers facteurs. Les deux derniers facteurs (4 et 5) sont alliassés dans les colonnes quatre et cinq : $4 = 1.2.3$ et $5 = 1.3$. Enfin, les deux colonnes suivantes (6 et 7) correspondant aux autres interactions d'ordre 1, à savoir l'interaction 1.2 et 2.3. La dernière colonne correspond à la colonne unitaire ($I = 1.2.3.4$). La matrice obtenue (X) est une matrice carrée 8×8 représentée sur le tableau A2-1 :

Essai	1	2	3	4=1.2.3	5=1.3	1.2	2.3	I
1					+1	+1	+1	+1
2	+1			+1			+1	+1
3		+1		+1	+1			+1
4	+1	+1				+1		+1
5			+1	+1		+1		+1
6	+1		+1		+1			+1
7		+1	+1				+1	+1
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1

Tableau A2-1 : Matrice (X) du plan d'expérience

L'essai 1 nécessite le niveau (-) pour le premier facteur soit l'association de Na^+ à SO_4^{2-} . En raisonnant de même pour les autres facteurs on obtient $[SO_4^{2-}] = 10 \text{ g/l}$, 200 V / m de champ électrique, trois semaines d'essai puis trois semaines d'attente.

- Les résultats

Nous avons réalisé les 8 x 3 essais définis au tableau A2-2. Les résultats obtenus sont présentés au tableau A2-2. Pour chaque essai, 3 échantillons de béton (11 x 11 cm) ont été testés.

Essai	1	2	3	4	5	6	7	8
f_{cm} (Mpa)	54.86	52.26	52.44	51.16	55.86	50.35	48.07	40.70

Tableau A2-2 : Résistance en compression moyenne des essais du plan d'expérience

- *La résolution du plan d'expérience*

La résolution du plan d'expérience consiste à effectuer différentes opérations matricielles sur la matrice (X) 8 X 8 ainsi que sur la matrice (Y) 8 x 1 constituée des résultats des résistances en compression. La résolution est effectuée à l'aide d'un logiciel tableur, la relation (A2-2) présente la commande utilisée pour obtenir la matrice (X₂) (Baillargeon, 1997):

$$X_2 = \text{PRODUITMAT}(\text{INVERSEMAT}(\text{PRODUITMAT}(\text{TRANSPOSE}(X); X)); \text{PRODUITMAT}(\text{TRANSPOSE}(X); Y)) \quad (\text{A2-2})$$

- *Les contrastes*

Le résultat de cette opération matricielle est une matrice (X₂) 8 x 1 contenant les contrastes. Ces derniers permettent de dégager les influences de chacun des paramètres ainsi que les interactions d'ordre 1. La matrice des contrastes X₂ obtenue est présentée par le tableau A2-3 :

I ₁	-2,10
I ₂	-2,62
I ₃	-1,97
I ₄	-0,39
I ₅	-1,12
I ₆	-0,07
I ₇	-1,73
I ₈	50,71

Tableau A2-3 : Matrice X₂ présentant les contrastes obtenus

La détermination des contrastes s'effectue à partir de la construction matricielle.

Nous allons déterminer les effets du contraste I_1 , nous savons que la colonne 1 contient l'effet 1. Pour obtenir la signification complète de cette colonne, multiplions par 1 tous les générateurs d'alias (A2-3) :

$$1 (1) = 1. (1.2.3.4) = 1. (1.3.5) = 1. (2.4.5) \text{ soit } 1 = 2.3.4 = 3.5 = 1.2.4.5 \quad (A2-3)$$

Dans la 1^{ère} colonne, le contraste s'écrit donc par ordre d'interaction croissant :

$$I_1 = 1 + 3.5 + 2.3.4 + 1.2.4.5 \quad (A2-4)$$

Dans ce type de plan, on fait cependant l'hypothèse que les interactions d'ordre supérieur à 1 sont négligées, on obtient donc le contraste suivant (A1-5):

$$I_1 = 1 + 3.5 \quad (A2-5)$$

En procédant de même pour les autres colonnes, on obtient les contrastes suivants (A2-6 à 12):

$$I_2 = 2 + 4.5 \quad (A2-6)$$

$$I_3 = 3 + 1.5 \quad (A2-7)$$

$$I_4 = 4 + 2.5 \quad (A2-8)$$

$$I_5 = 5 + 1.3 + 2.4 \quad (A2-9)$$

$$l_6 = 1.2 + 3.4$$

(A2-10)

$$l_7 = 2.3 + 1.4$$

(A2-11)

$$l_8 = b_0$$

(A2-12)

Le terme constant b_0 est la valeur moyenne des réponses, il s'agit de la valeur théorique de la réponse au centre du domaine expérimental. Cela implique que le phénomène est linéaire du premier degré dans le domaine expérimental.

Dans notre cas, b_0 vaut 50.71 MPa, il s'agit de la valeur moyenne si l'ensemble des facteurs sont au centre de leur domaine.